

液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた 新規ゴルフ場使用農薬の実態調査について

鈴木 新、金井祐貴、大塚 大、平山雄一

要 旨

ゴルフ場農薬の改正により72農薬に指針値が設定され、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC/MS/MS)を用いた一斉分析法が新たに示された。この方法の対象となる農薬及びその代謝物等の併せて43物質について、一斉分析法を検討し、千葉市内7ゴルフ場について実態調査を行ったので結果を報告する。その結果、4農薬について0.5 $\mu\text{g/L}$ 以上検出されたが、指針値よりもはるかに低い濃度であった。

1 はじめに

平成22年9月に、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」が改正され、29農薬についての指針値が追加されるとともに、検査方法についても大幅な見直しが行われた。この中で、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた一斉分析法が示されたが、この方法の対象となっている農薬の内、新規18農薬及びその代謝物等の併せて43物質について、一斉分析法を検討した。

2 方法

(1) 検討対象農薬

対象農薬は、暫定指針でLC/MS/MSを用いた多成分同時分析法として示されている43物質を対象農薬とした。表1に対象農薬を示す。

(2) 試薬及び器具

農薬の標準品は、関東化学製を使用した。塩酸は特級(和光純薬製)、メタノールはLC/MS用(和光純薬製)、酢酸アンモニウムは高速液体クロマトグラフ用1 mol/L酢酸アンモニウム溶液(和光純薬製)を用いた。固相抽出装置は、日本ウォーターズ社製固相抽出装置concentratorを使用した。固相カートリッジは、Waters社製Oasis HLB Plus (225mg)を用いた。

(3) 測定装置及び測定条件

質量分析計はWaters Quattro Microを、分離カラムはWaters社製AcquityHSS C18を使用し5 mmol/L酢酸アンモニウム水溶液とメタノールでグラジエント分析を行った。測定条件を表1に示す。

(4) 標準原液

農薬混合標準液 65(ゴルフ場農薬 LC/MS 対象 43種)(各10 $\mu\text{g/ml}$ メタノール溶液)

(5) 前処理操作

試料200 mLを4 mol/L塩酸を用いてpH 3.5に調整

し、固相抽出装置を用いて濃縮後、遠心脱水、窒素パージ乾燥を行い、アセトン30 mLで溶出した。アセトニトリル2 mLを添加後、濃縮乾固し、水/メタノール混液50 mLで定容しLC/MS/MSで測定した。

3 結果および考察

(1) 検量線

検量線用標準液は、農薬混合標準液 65(ゴルフ場農薬 LC/MS 対象 43種)(各10 $\mu\text{g/ml}$ メタノール溶液)を適宜メタノールで希釈して、0.2~100 ng/mLの濃度範囲で7段階以上の濃度の溶液を作製した。図1から図3に検量線の結果を示す。検量線の寄与率(R²)はカフェンストロール、ピリプチカルブ、テブコナゾールとトリフルミゾールを除くと0.995以上であった。

(2) 装置検出限界(IDL)

農薬混合標準原液からメタノールを用いて作製した0.2 ng/mLの標準液を7回測定(注入量5 μL)し、化学物質環境実態調査実施の手引き¹⁾により装置検出限界(IDL)を求めた。すべての農薬において、1 ng/mLを下回る結果が得られた。

(3) 環境実態調査結果

千葉市内のゴルフ場7か所について、実態調査を行った。その結果を表2に示した。新たにクロチアニジンが3か所から、チフルザミドが1か所から、計4種類の農薬が検出されたが、いずれも指針値と比べてかなり低い値であった。今回の定量下限値は1 $\mu\text{g/L}$ であったが、最終定容を少量にすることにより、さらに低い値まで定量が可能と思われる。

参考文献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年版)
- 2) 京都府保健環境研究所年報第57号(2012) 102-106

表 1 対象物質、指針値および測定条件

測定対象物質	指針値 (mg/L)	group	イオンモード	測定質量数* ¹	コーン電圧 (V)	コリジョン電圧 (V)	R.T.
Thiamethoxam	0.47* ²	1	ES+	292 / 211	18	12	6.44
Acetamiprid	1.8	2	ES+	223 / 126	26	20	8.41
Clothianidin	2.5* ²	2	ES+	250 / 132	18	16	7.80
Imidacloprid	1.5	2	ES+	256 / 175	26	20	7.90
Flazasulfuron	0.3	2	ES+	408 / 182	24	20	7.43
Halosulfuron-Methyl	2.6	2	ES+	435 / 182	24	22	8.30
Mecoprop	0.47	3	ES-	213 / 141	22	16	8.95
Triclopyr	0.06	3	ES-	254 / 196	16	12	8.65
Cafenstrole Metabolite	* ⁴	4	ES+	252 / 119	28	24	9.08
Ethoxysulfuron	1	4	ES+	399 / 261	26	16	8.84
Simazine	0.03	5	ES+	202 / 124	38	18	10.19
Cyclosulfamuron	0.8	6	ES+	422 / 261	26	16	10.20
Metalaxyl	0.58	7	ES+	280 / 220	24	14	11.81
Siduron	3	8	ES+	233 / 137	30	18	13.16
Azoxystrobin	4.7	8	ES+	404 / 372	22	16	13.63
Propyzamid	0.5	9	ES+	256 / 190	22	14	14.09
Mepronil	1	9	ES+	270 / 119	28	24	14.25
Pendimethalin	1	9	ES+	282 / 242	38	20	14.15
Isoprothiolane	2.6	9	ES+	291 / 189	16	22	14.70
Flutolanil	2.3	9	ES+	324 / 262	26	18	14.12
Boscalid	1.1	9	ES+	343 / 307	30	20	14.02
Cyproconazole	0.3	10	ES+	292 / 70	30	18	15.27
Simeconazole	0.22	10	ES+	294 / 70	26	16	15.77
Triflumizole Metabolite	* ³	10	ES+	295 / 176	36	22	15.44
Cumyluron	0.2	10	ES+	303 / 185	30	12	15.05
Cafenstrole	0.07* ⁴	10	ES+	351 / 100	18	12	15.21
Tetraconazole	0.1	10	ES+	372 / 159	32	30	16.20
Tebuconazole	0.77	11	ES+	308 / 70	32	22	17.77
Iprodione	3	11	ES+	330 / 245	24	14	16.55
Tebufenozide	0.42	11	ES+	353 / 133	12	18	17.02
Bensulide	1	11	ES+	398 / 158	20	22	17.28
Thiifluzamide	0.5	11	ES+	529 / 148	32	38	16.42
Diazinon	0.05	12	ES+	305 / 169	30	20	18.21
Isoxathion	0.08	12	ES+	314 / 105	26	35	18.79
Pencycuron	1.4	12	ES+	329 / 125	32	24	18.85
Butamifos	0.2	12	ES+	333 / 180	15	10	18.66
Propiconazole	0.5	12	ES+	342 / 159	36	26	18.30
Fenitrothion	0.03	13	ES+	278 / 73	20	8	19.83
Terbucarb	0.2	13	ES+	278 / 166	20	12	19.32
Triflumizole	0.5* ³	13	ES+	346 / 278	16	10	19.83
Oxaziclonemefone	0.24	13	ES+	376 / 190	22	14	19.95
Dithiopyr	0.095	13	ES+	402 / 354	34	16	19.83
Difenoconazole	0.3	13	ES+	406 / 251	34	26	19.45
Pyributycarb	0.23	14	ES+	331 / 181	22	16	20.75

* 1 プレカカーサーイオン/プロダクトイオン

* 2 チアメトキサムの濃度と、クロチアニジンの濃度に 1.17 を乗じてチアメトキサムの濃度に換算したものとの和。

* 3 トリフルミゾールの濃度と、トリフルミゾール代謝物の濃度に 1.18 を乗じてトリフルミゾールの濃度に換算したものとの和。

* 4 カフェンストロールの濃度と、カフェンストロール脱カルバモイル体の濃度に 1.39 を乗じてカフェンストロールの濃度に換算したものとの和。

イプロジオンの測定条件は参考

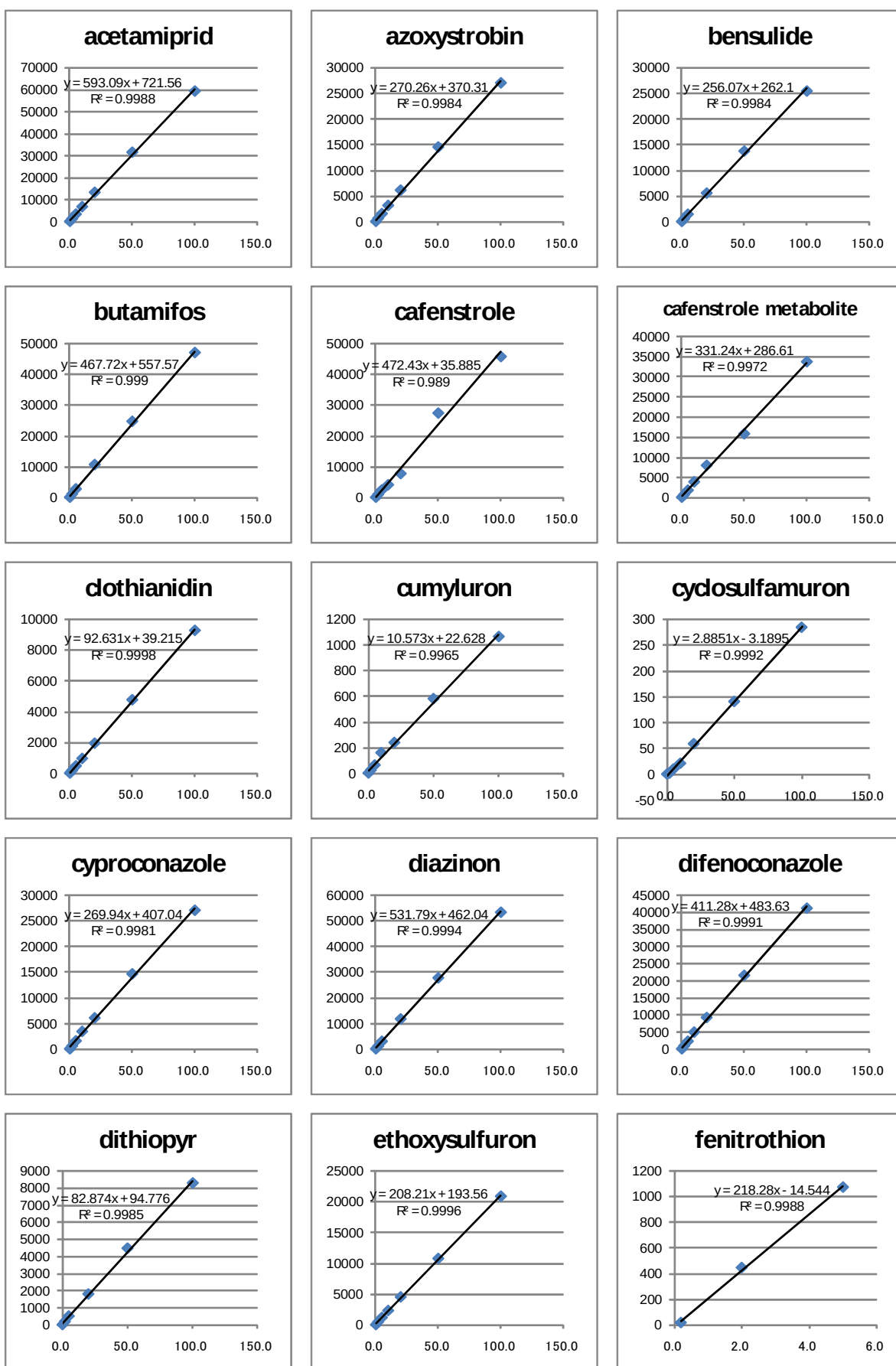


図1 対象物質の検量線1

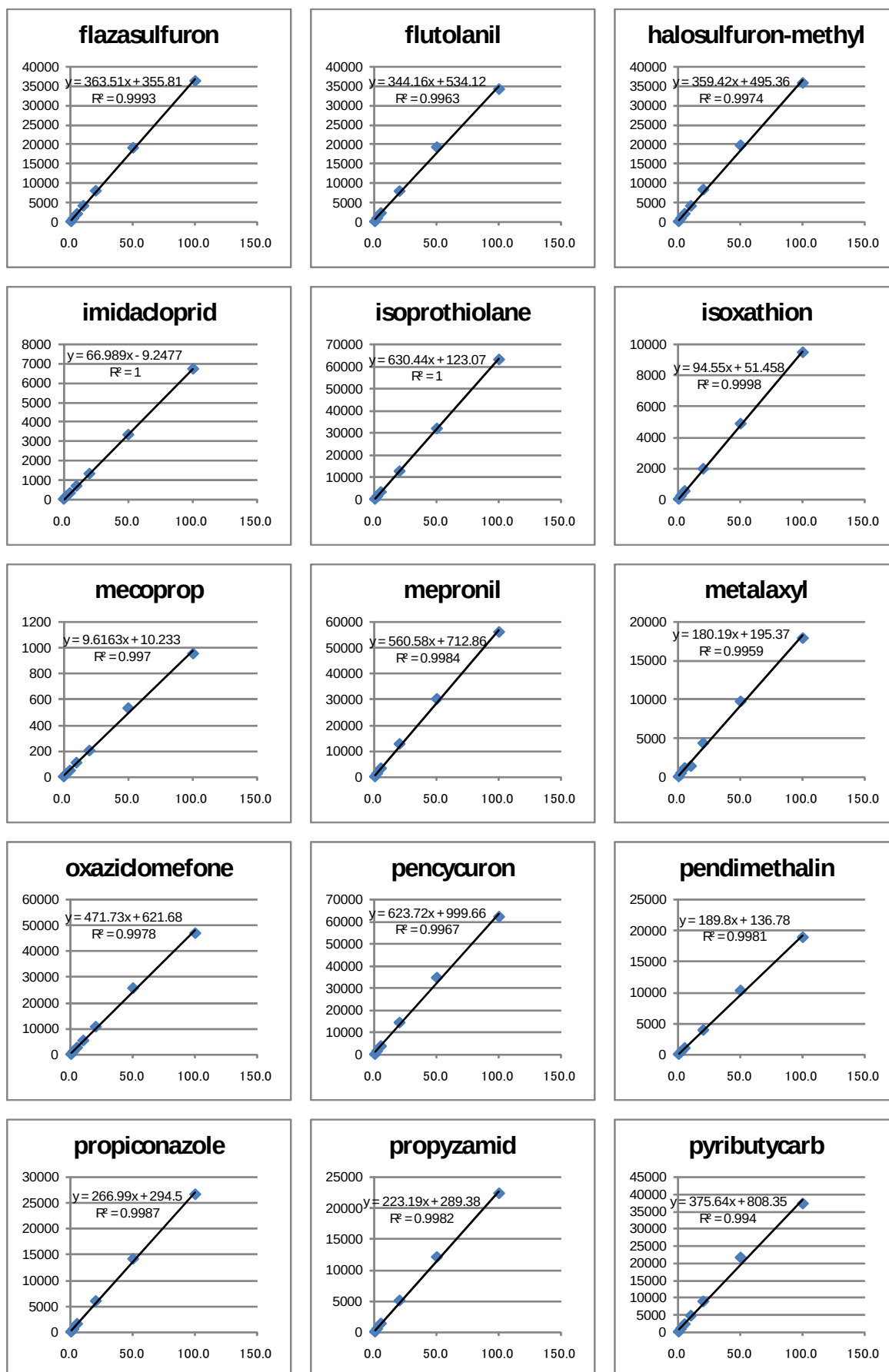


図 2 対象物質の検量線 2

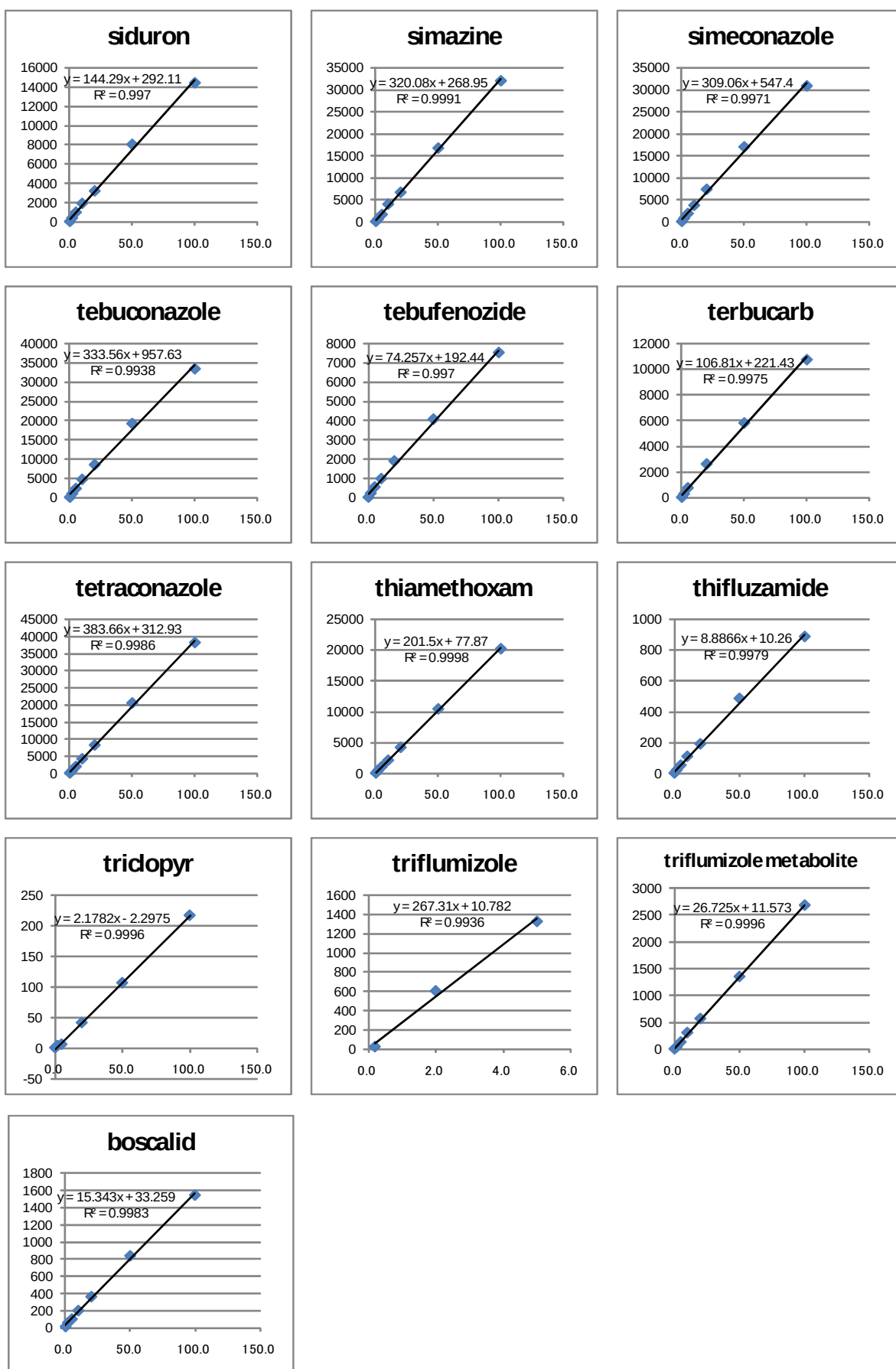


図3 対象物質の検量線3