

ゴルフ場使用農薬の分析法の検討

中山 和好, 小室 芳洵

Stadies on Analitical Method of Pesticides for Golf Links

Kazuyoshi NAKAYAMA and yosinobu KOMURO

I はじめに

ゴルフ場で使用される農薬による環境汚染が問題視され、環境庁、厚生省により、その指導指針が出された。

厚生省では、ゴルフ場使用農薬に係わる水道水の安全対策についての通知で、平成2年5月に21種類^{1),2),3)}を、さらに平成3年7月には9種類^{4),5)}の農薬を指定し、暫定水質目標値を定めた。その測定方法については、5項目(オキシシン銅、チウラム、アシュラム、イプロジオン、ベンスリド)で高速液体クロマトグラフィーが採用されている。この高速液体クロマトグラフィーで測定される項目について、検討されるべき課題は、次のごとくである。

1) 前処理法について。液液抽出が用いられているが、回収率、有機溶媒の大量使用という操作の面で改良の余地がある。出来れば大量の有機溶媒を使用しない、また、操作的に簡便な固相抽出法の採用(これについてはGC-MSで測定する場合も同様)。

2) 同一移動相で5成分の同時定量。通知では、項目ごとに、移動相を変え測定する事になっており、測定に時間がかかる。

以上であるが、今回は、2)の同一移動相による同時定量について若干の検討をおこなった。

先の通知に指定された分離カラムは、シリカベースのODSカラムであるが、このカラムでオキシシン銅を測定した場合、オキシシン銅が吸着され、測定が不可能であった。

このことから、各測定機器メーカーにより、オキシシン銅に対応したカラム、また、5成分の同時定量可能な分離カラムが検討され、5成分の同時定量可能なカラムとして、ポリメタクリレート系中極性ゲルを充填剤に用いたものが示されている。

今回、検討に用いたカラムは、ポリマーベースのOD

Sカラムであり、先のポリメタクリレート系中極性ゲルカラムより比較的安価である。このカラムを用い、移動相の組成を変え、5成分の分離、測定が可能であるか、さらに、測定方法がGC-MSとなっているメチルダイムロンについても適用できないか検討したので報告する。

II 実験

1 試薬

農薬標準品は、ジーエルサイエンス社製をアセトニトリルに溶解し用いた。他の試薬は、関東化学製の特級試薬を用いた。

2 装置

1) 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

ポンプ: 日本分光880-PU

UV検出器: 日本分光875-UV

インテグレーター: ヒューレットパッカード3390A

カラムオープン: 日本分光865-CO

(HPLC条件)

分離カラム: 昭和電工製 Shodex RSpak D18-613 6mmID-150mmL

移動相: アセトニトリル-水 (酢酸でpH調製)

1 ml/min

カラム温度: 40°C 検出波長: 250, 230nm

サンプル量: 1, 5 ppm溶液20 μl

2) 日立分光光度計 200-20型

III 結果とまとめ

1 移動相の検討

一般的に用いられているアセトニトリル-水系を用い、その組成比とpHの影響を見た。

オキシシン銅を測定する場合、移動相のpHが問題の様で、通知においても、pH3.5に調製された移動相が用いられている。図-1にpHと保持時間の関係を示した。やはり、pHにより、オキシシン銅の挙動が大きく変化し

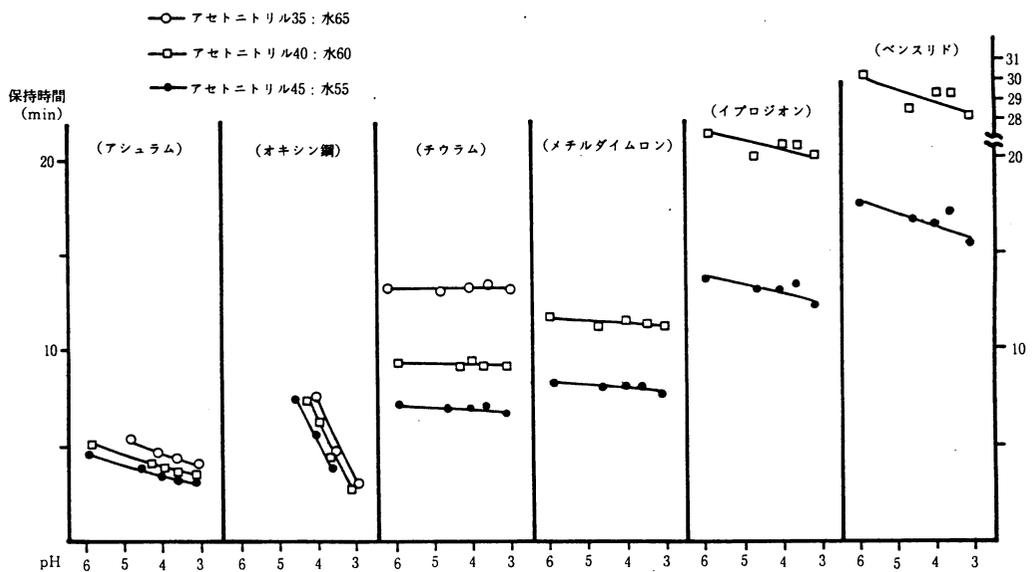


図-1 pHによる保持時間の変化

た。酢酸を加えないアセトニトリル-水の場合 (pH 約6), オキシシン銅のピークは見られず, pHが5以下でピークが検出された。さらに, pHが3.5付近になると, アシュラムとオキシシン銅が重なり, 3付近ではオキシシン銅, アシュラムと溶離順が逆転した。他の物質は, pHが下がると共に, 保持時間が若干短くなったが, オキシシン銅の様に大きく変化はしなかった。アシュラム, オキシシン銅の分離状況から, 今回の条件では, pHは4付近が最適であった。

アセトニトリルの量が, 各物質の保持時間にどの様に影響するかを調べた。結果を図-2示す。アシュラム, オキシシン銅, チウラム, メチルダイムロン, イプロジオン, ベンスリドの順に溶離し, 遅く溶離する物質ほど, アセトニトリルの量により大きく変化した。濃度的にはアセトニトリルの量が, 40以下であると, 6成分が溶離するまで, 30分以上となり, 50では, オキシシン銅, チウラム, メチルダイムロンの保持時間が近接し, 分離が不十分であった。時間的, 分離の状況から見ると, アセトニトリル40~45が適当であると思われる。

2 吸収スペクトル

各物質をアセトニトリル40:水60 (pH 4) の移動相で10ppmに希釈した時の紫外部の吸収スペクトルを図-3に示した。アシュラム, オキシシン銅, チウラムは, 高波長よりで吸収を示すが, メチルダイムロン, イプロジオン, ベンスリドは比較的波長よりで吸収を示した。

以上比較的安価で, 一般的に用いられている, ポリマーベースのODSカラムShodex RSpak D18-613 6mm

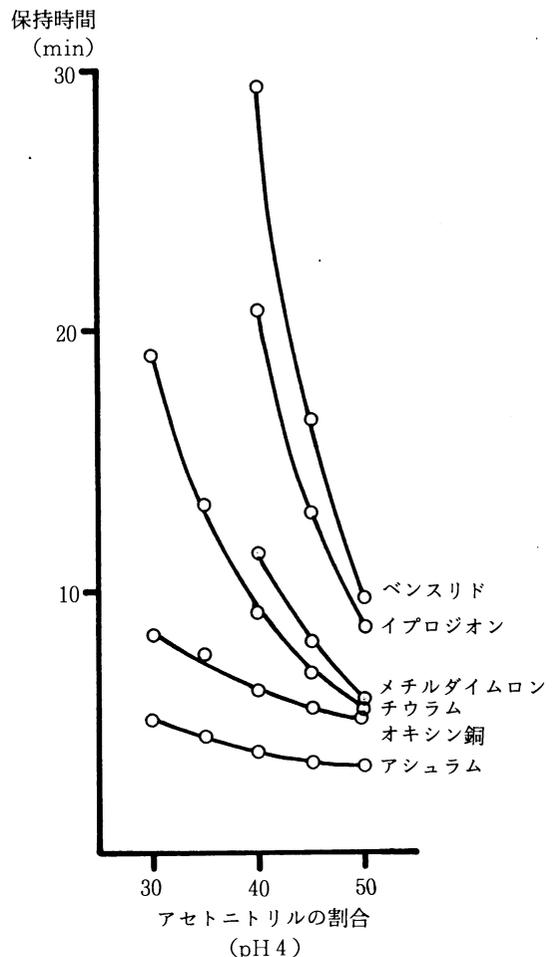


図-2 アセトニトリル量と保持時間

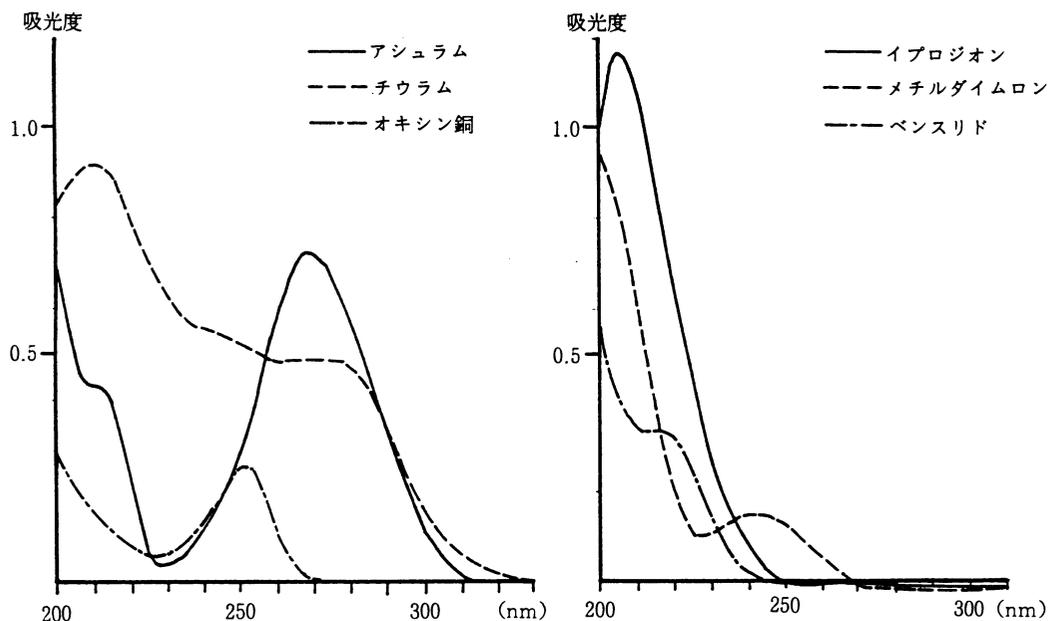


図-3 各物質の吸収スペクトル

I D-150mm Lで移動相にアセトニトリル40~45 : 水60~55 (pH 4) を用いる事で、ゴルフ場農薬の6成分の同時定量の可能性が示された。

文献

- 1) 厚生省通知 衛水152号 (平成2年5月31日) ゴルフ場使用農薬に係わる水道水の安全対策について
- 2) 厚生省通知 衛水153号 (平成2年5月31日) ゴルフ場使用農薬に係わる検査方法について
- 3) 厚生省通知 衛水37号 (平成3年2月28日) ゴルフ

場使用農薬に係わる検査方法について

- 4) 厚生省通知 衛水192号 (平成3年7月30日) ゴルフ場使用農薬に係わる水道水の安全対策について
- 5) 厚生省通知 衛水193号 (平成3年7月30日) ゴルフ場使用農薬に係わる検査方法について
- 6) 月岡忠, 小沢秀明, 武田洋一, 寺沢潤一, 清水重徳 (1990): 高速液体クロマトグラフィーによる環境水中のアシュラムの簡易定量方法 環境技術, 652-655 Vol 19, No.10, 1990
- 7) 日本分光: ゴルフ場使用農薬分析法セミナー試料 1991