

# 固相抽出法—高速液体クロマトグラフィーによる水中の ゴルフ場使用農薬（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，メチルダイムロン）の定量

中山 和好，小室 芳洵

Determination of Oxin-Cu, Thiuram, Asulam, Iprodione, Bensulide,  
Methyl dymron in Water by Solid Extraction Method and HPLC

Kazuyoshi NAKAYAMA and Yoshinobu KOMURO

## I はじめに

厚生省通知<sup>1,2,3,4,5)</sup>によるゴルフ場使用農薬の分析法における高速液体クロマトグラフィー測定項目での問題点として

1) 前処理で，固相抽出法が採用出来ないか。これは，通知に書かれている液液抽出法が多量の廃有機溶媒を発生させ，また操作的にも時間がかかる事。

2) 同一移動相で，同時分析出来ないか。項目ごとに測定条件の違う，時間のかかる方法に代え。

前報告<sup>6)</sup>では，2) について比較的一般的で，安価なポリマーベースのODSカラムで，高速液体クロマトグラフィー項目，オキシシン銅，チウラム，アシュラム，イプロジオン，ベンスリドの5項目と測定がGC系となっているメチルダイムロンについて同時分析の可能性を求めた。今回，さらに前処理の固相抽出法についても検討し，6項目の同一条件による同時定量が出来たので報告する。

## II 実験方法

### 1. 試薬

農薬標準品はジューエルサイエンス社製を，アセトニトリルは和光純薬社特級を使用した。農薬標準溶液はアセトニトリルで調整した。

固相抽出法としてSep-Pak Plus PS-1 カートリッジ (ウォーターズ社製) を用いた。

### 2. 装置

#### 1) 高速液体クロマトグラフ

ポンプ：日本分光880-P U

UV検出器：日本分光875-U V

インテグレーター：ヒューレットパッカード3390 A

カラムオープン：日本分光865-C O

(HPLC条件)

分離カラム：昭和電工製 Shodex RSpak D18-613  
6 mm I D-150mm L

移動相：アセトニトリル：水 (43 : 57 酢酸でpH  
4) 1 ml/min

カラム温度：40°C 検出波長：250, 230nm

感度：0.02 A U F S 注入量：20 μl

### 3. 実験

あらかじめアセトニトリル5 mlでコンディショニングしたSep-Pak Plus PS-1 カートリッジに，農薬標準溶液を添加した純水をペリスタポンプで通し，その後アセトニトリル5 mlで溶離させHPLCで回収率を求めた。検討項目としては，通水時のpH，通水速度，通水量 (サンプル量) である。添加した量はアシュラム10，オキシシン銅40，チウラム10，メチルダイムロン20，イプロジオン20，ベンスリド40 μgである。さらに，井戸水を用い添加回収試験を行なった。

## IV 結果と考察

### 1. HPLCのクロマトグラム

用いたHPLC条件での6成分のクロマトグラムを図-1に示す。ベンスリドの溶出まで約23分であった。用いた分離カラムShodex RSpak D18-613は製造ロットの違いにより，オキシシン銅のピークが出現しない，またテーリングを起こし測定に影響するものがあった。この場合移動相にアセトニトリル：0.2% EDTA-2 Na 50mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液 (43 : 57 酢酸でpH 4) を用いれば影響を除く事が出来た。

### 2. 通水時のpH

千葉県衛生研究所

(1992年12月20日受理)

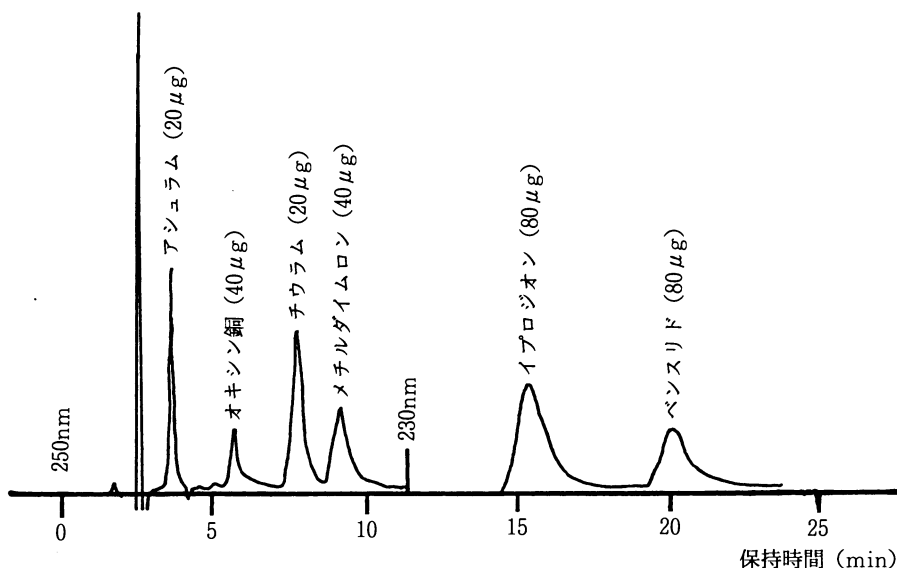


図-1 6農薬のクロマトグラム

通水量200mlとし溶液のpHを酢酸で調整し，通水速度を18ml/minでカートリッジに流し回収率を求めた。pH3～6の間で影響を見た結果，アシュラム，オキシシン銅がpHに大きく左右され，アシュラムは3～4付近，オキシシン銅は3.5～4.5付近で良好であった。チウラムが若干pHが高いと回収率が下がり，4以下で良好であった。いずれも良好な範囲では80%以上の回収率を示した。この結果は徳田らの結果<sup>7)</sup>と同様であった。メチルダイムロンはpHの影響をうけず，95～100%と回収率が一番高かった。以下カートリッジ通水時には酢酸でpH3.5に調整した。酢酸を用いたのは移動相で酢酸を使用したためである。

### 3. 通水速度

カートリッジにおける通水速度の影響を図-2に示した。通水量は200mlとし，2～28ml/minで速度を替え回収率を求めた。イプロジオン，ベンスリド，メチルダイムロンは流速を上げると回収率も上がる傾向であった。アシュラムのみは流速と共に回収率が下がり，24ml/min以上の場合回収されなかった。図より総合的に判断すると6項目を同時に抽出するには16～18ml/min付近が最適の様に見える。

### 4. サンプル量（濃縮倍率）

サンプル量を200，500，1000mlとし先の量の農薬を添加し，通水速度を3段階（17，21，24ml/min）に変え，影響を見た。イプロジオン，ベンスリド，メチルダイムロンは量，通水速度で大きな変化はなかった。オキシシン銅，チウラムの場合，速度が速いと若干回収率が下がる傾向であった。アシュラムのみは，サンプル量が増える

と共に著しく低下した。以上，農薬の種類により，サンプル量を考慮する必要がある事が分かった。

### 5. 添加回収試験

7種類の井戸水200mlに先の農薬を添加し，添加回収試験を実施した。用いた井戸水の性状と結果を表-1に示した。井戸水は飲用基準では問題のないものであった。通水速度13～14ml/minで行なったものであるが，ベンスリドが若干低かったが70%以上で回収された。

## V まとめ

厚生省通知によるゴルフ場使用農薬のうちオキシシン銅，チウラム，アシュラム，イプロジオン，ベンスリド，メチルダイムロンについて，Sep-Pak Plus PS-1カートリッジを用いた固相抽出法，HPLCでの同時定量について検討した。

Sep-Pak Plus PS-1カートリッジでは農薬によりpH，通水速度，通水量が回収率に影響した。6項目同時に測定する場合は，pH3.5，通水量200ml，通水速度16～18ml/minが最適であった。純水にアシュラム10，オキシシン銅40，チウラム10，メチルダイムロン20，イプロジオン20，ベンスリド40 µg添加した時の回収率と変動係数は，アシュラム92.1%，7.4%，オキシシン銅97.1，7.3，チウラム78.7，7.2，メチルダイムロン94.4，1.9，イプロジオン85.6，3.3，ベンスリド79.7，0.2であった（通水速度16ml/min，n=3）。検出感度も暫定水質目標値を測定する上では問題がなかった。

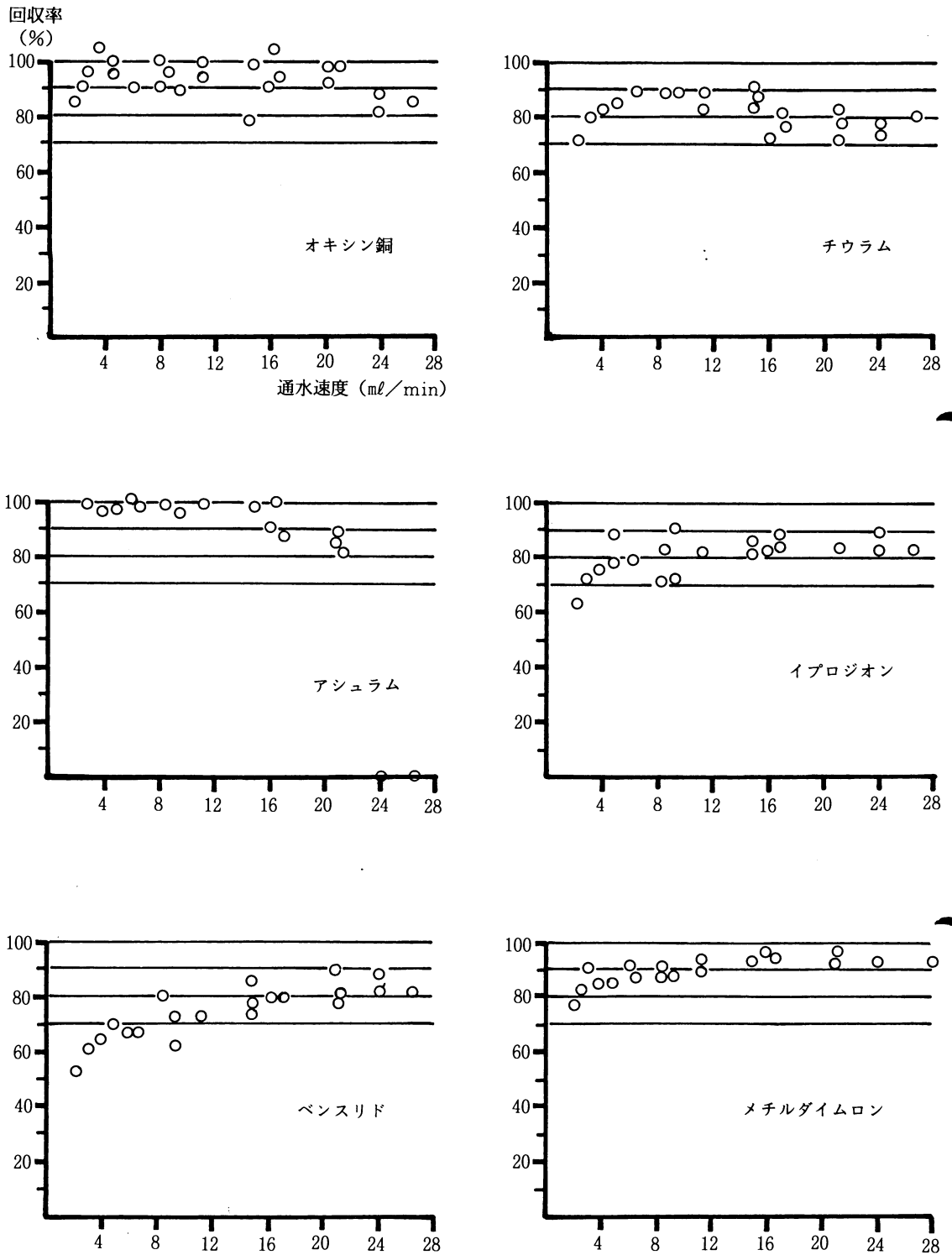


図-2 通水速度と回収率

固相抽出法—高速液体クロマトグラフィーによる水中のゴルフ場使用農薬（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，メチルダイムロン）の定量

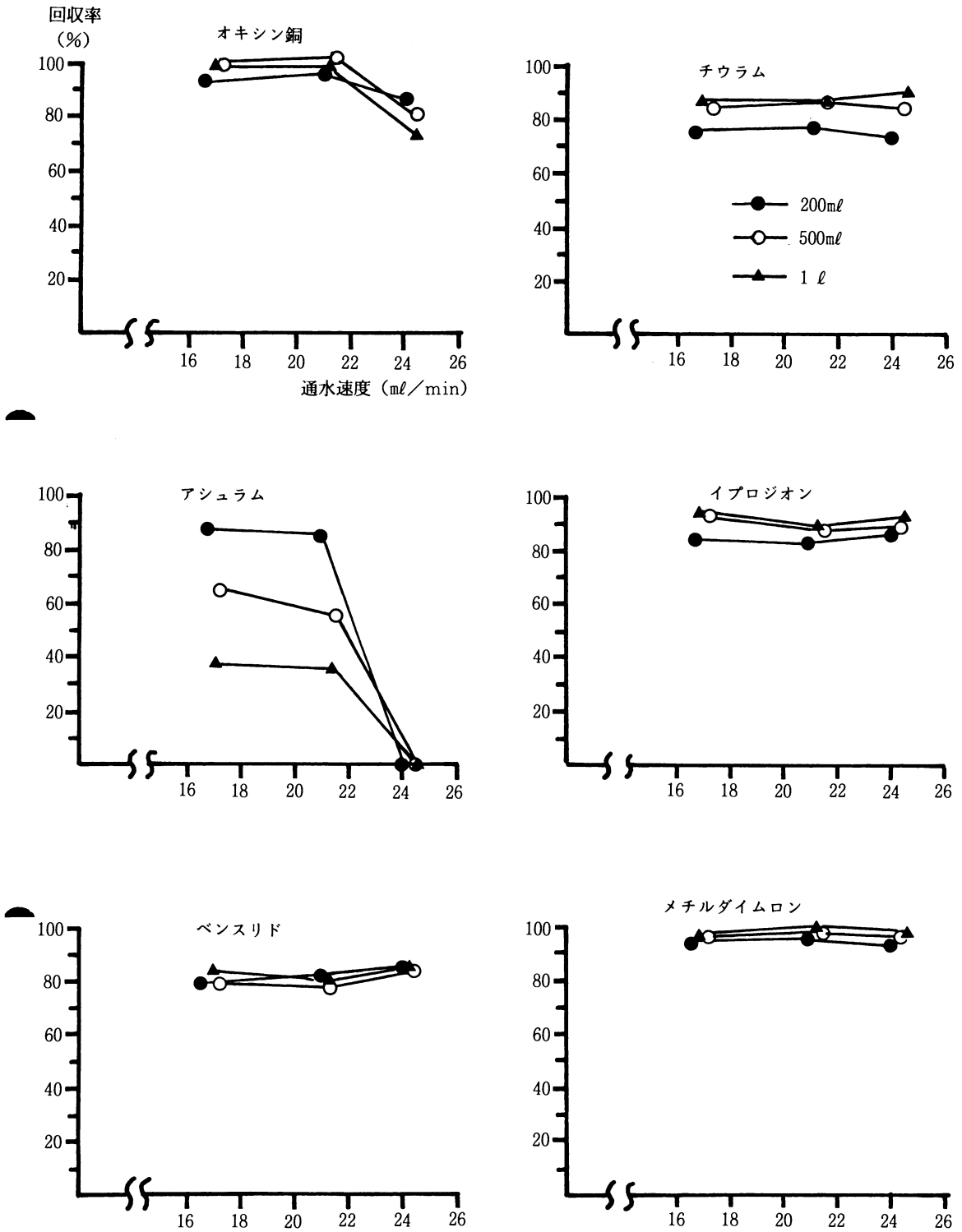


図-3 サンプル量と回収率

表-1 添加回収試験結果

pH	NO <sub>2</sub> ,NO <sub>3</sub> -N	Cl <sup>-</sup>	KMnO <sub>4</sub> (mg/ℓ)	硬度	蒸残	サンプル No	アシュ	オキシ	チウラ	メチル (%)	イプロ	ベンス	通水速度 (ml/min)
7.6	6.8	26.9	0.5	146	258	1	89.9	92.2	86.3	91.5	80.8	76.0	14.5
7.7	0.03	7.4	1.7	168	256	2	91.5	78.0	80.7	90.8	75.8	79.8	14.7
7.6	0.14	7.1	1.0	73.8	147	3	91.1	83.3	85.5	96.2	80.3	73.7	13.5
7.5	1.2	11.7	0.2	57.4	129	4	91.9	85.0	85.9	93.9	78.2	71.7	13.1
7.4	4.8	19.5	-	80	176	5	97.0	80.7	85.7	96.6	81.3	72.6	14.4
7.4	7.0	10.3	0.2	59.5	147	6	98.9	82.9	84.0	96.6	79.3	76.5	14.7
7.6	1.5	18.8	0.5	135	211	7	95.8	97.5	89.4	95.9	83.9	81.3	15.0

サンプル：地下水200ml (アシュラム0.05, オキシ銅0.12, チウラム0.05, メチルダイムロン0.1, イプロジオン0.2, ベンスリド0.2ppm)

## VI 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) 中山和好, 小室芳洵(1991): ゴルフ場使用農薬の分析法の検討, 千葉衛研報告, 第15号, 59-61.
- 7) 徳田俊夫, 米元茂樹, 斎藤 勲, 石黒 進, 佐藤元昭: 固相抽出/HPLCによる残留農薬の分析 第8回液体クロマトグラフィー春季討論会要旨集 39-40.