

ノート

GC/MS, LC/MS を用いた河川水中農薬の同時分析法の検討

早川修二, 佐来栄治, 山川雅弘

Study of GC/MS, LC/MS Methods for Determination of Pesticides in River Water

Shuji HAYAKAWA, Eiji SARAI and Masahiro YAMAKAWA

問題発生時等の危機に対応するために, 河川水中の農薬(主として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針値に記載されている農薬)を対象に迅速性を主眼において GC/MS, LC/MS を用いた同時分析法を検討した。

試料水 500mL を pH3.5 以下に調整後ポリスチレン系固相カートリッジに通水した後溶離液としてアセトニトリル 5mL とジクロロメタン 5mL を用いることで, GC/MS 及び LC/MS 分析用農薬を同時に溶出することができ, 前処理の効率化が可能となった。

溶出液は 2 等分し, GC/MS 用はジクロロメタンを加え脱水・濃縮後 42 農薬の分析が, また LC/MS 用としてはそのまま濃縮し 24 農薬の分析が可能であった。

キーワード: GC/MS, LC/MS, 農薬, 固相抽出, 水質

はじめに

環境水系に係る農薬の規制は, ゴルフ場排水については, 平成 2 年に「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」¹⁾(ゴルフ場農薬暫定指針)で 21 農薬の指針値が示され, 公共用水域については, 水質汚濁に係る環境基準が平成 5 年の改正で健康項目に 4 農薬が, 要監視項目に 12 農薬の基準値及び指針値が示された²⁾。その後, ゴルフ場農薬は平成 3 年の改正で 9 農薬が追加され 30 に, 平成 9 年には 5 農薬が, さらに平成 13 年には 10 農薬が追加され計 45 農薬が対象となっている³⁾。また, 公共用水域については平成 6 年に 26 農薬の水質評価指針⁴⁾が示された。

筆者らは, 平成 2 年以降主として GC/MS を用いてゴルフ場農薬や公共用水域中の農薬の分析を行うと共に, 法令の改正等により農薬が追加された時には可能な限り固相抽出法による多成分同時分析法の検討を行ってきた⁵⁻⁷⁾。

しかしながら平成 7 年以降, ゴルフ場農薬の分析や公共用水域の常時監視が外部委託となり, 平成 9 年以降に追加されたゴルフ場排水中農薬

については未検討であった。

今回, 問題発生時等の危機対応として河川水中の農薬(主としてゴルフ場農薬)を対象に, GC/MS および LC/MS を用いた同時分析法の検討を行ったので報告する。

実験方法

1. 調査対象農薬

対象農薬は, 平成 13 年 12 月改正のゴルフ場農薬, 水質汚濁防止法要監視項目農薬及び新水道法基準農薬⁸⁾の中で固相抽出が可能で, GC/MS や LC/MS で分析可能と考えられる農薬延べ 73 農薬を対象とした。(表 1, 2)

なお, 内標準物質として, GC/MS 用にはフルオレン-d10, フェナンスレン-d10 及びクリセン-d12 を, LC/MS 用として, ネガティブ用にビスフェノール A-d16 を使用した。また, GC/MS 分析用溶媒の検討時にサロゲートとしてアセフェート-d6 を使用した。

2. 試薬及び器具

各農薬の標準品: 和光純薬, 関東化学及び林

純薬等の市販品を使用した。

アセトン 300, ヘキサン 300, ジクロロメタン 300 等：和光純薬の残留農薬試験用を使用した
アセトニトリル(HPLC 用)：関東化学製を 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過して使用した。

精製水：全ガラス製蒸留器で 2 回蒸留したものを使用した。

酢酸：和光純薬製特級を使用した。

GC/MS 用内標準液：フルオレン-d10, フェナンスレン-d10 は 50 μL/mL, クリセン-d12 は 100 μL/mL のヘキサン溶液を調整し, 検量線標準液 1mL に 5 μL, 試料液 0.5mL に 2.5 μL 添加する。

LC/MS 用内標準液(Negative Mode)：ビスフェノール A-d16 の 100 μg/mL アセトニトリル溶液を調整し検量線標準液及び試料液 1mL に 5 μL 添加する。

アセフェート-d6 液：400 μg/mL のアセトン溶液を調整し, 水質試料 500mL に 10 μL 添加する。

固相抽出カートリッジ：Waters 製の Sep-Pak Plus PS-2, Sep-Pak Plus AC-2 を使用した。

使用前に PS-2 はジクロロメタン 5mL, アセトニトリル 5mL, 精製水 10mL で洗浄した。AC-2 はアセトニトリルまたはメタノール 5mL, 精製水 10mL で洗浄した。

表 1 GC/MS 対象農薬及び測定質量(m/z)

農薬名	m/z	農薬名	m/z
IS1(フルオレン-d10)	176	ベンディメタリン	252,162
メタミドホス	94,141	ジメタメトリン	212,255
DDVP	109,185	メチルダイムロン	107,119
アセフェート-d6	139	キャブタン	79,149
アセフェート	136,94	イソフェンホス	213,255
エクロメゾール	211,183	ジメピレート	119,145
トリクロロホン	109,79	プロシミン	283,96
クロロネブ	191,206	シデュロン	93,232
BPMC	121,150	ナプロパミド	72,128
ベンフルラリン	292,264	ブタミホス	286,200
ペンシクロン	125,180	フルトラニル	173,145
シマジン	201,186	イソプロチオラン	231,290
アトラジン	200,215	トリクロピルプトキシエチル	210,182
IS2(フェナントレン-d10)	188	イソキサチオン	105,177
ピロキロン	130,173	メプロニル	119,269
プロピザミド	173,255	CNP	317,319
ダイアジン	179,304	プロピコナゾール	173,259
エチルチオメトン	88,97	IS3(クリセン-d12)	240
クロロタロニル	266,264	ピリプチカルブ	165,108
IBP	91,204	イブプロジオン	314,316
テルブカルブ	205,220	ピリダフェンチオン	340,199
トルクロホスメチル	265,267	エトフェンプロックス	163,135
メタラキシル	206,160	誘導体化が必要なもの	
ジチオピル	354,306	MCPP-Me	214,141
フェントロチオン	125,277	トリクロピル-Me	210,212
チオベンカルブ	100,257	アシュラム-Me	156,244
クロルピリホス	197,314		

試験管：ガラス製 10mL 共栓目盛り付き遠心管

試料濃縮装置：Zymark 製オートトレース

3. 分析装置および測定条件

GC/MS 装置は, HP5890II / 5972 を, LC/MS 装置は, HP1100 シリーズ LC/MSD を使用した。

なお, GC/MS 及び LC/MS の測定条件は表 3, 4 に示す。

4. 固相吸着, 溶出・濃縮操作条件

図 1 に分析法フローシートを示す。

4.1. 固相吸着

試料水 500mL を 1N-塩酸で pH3.5 以下 (~ 3.2) に調整しあらかじめコンディショニングした PS-2 と AC-2 連結し, 約 15mL/min で通水した。通水後 10mL の精製水で洗浄後, 各カートリッジを遠心脱水(3000rpm, 10min)した。

4.2. 溶出・濃縮操作

4.2.1 PS-2 カートリッジからの溶出 (アセフェート, メタミドホス以外)

PS-2 カートリッジに 10mL のガラス製注射筒を付け, アセトニトリル 5mL, ジクロロメタン 5mL で試験管に溶出後, 40 に加温し窒素ガス

表 2 LC/MS 対象農薬及び測定質量(m/z)

Positive Mode		Negative Mode	
農薬名	m/z	農薬名	m/z
メタミドホス	142	アセフェート	182
アセフェート-d6	149	アセフェート-d6	188
オキシシン銅	146	ダラボン	141
ベノミル	192	アシュラム	229
アシュラム	231	ベンタゾン	239
メソミル	106	2,4-D	161
トリシクラゾール*	190	ジウロン	231
チオフェーネートメチル*	343	IS(ビスフェノール A-d16)	241
チオジカルブ*	355	トリクロピル	196
カルバリル*	202	ハロスルフロメチル転位体	326
チウラム*	241	M C P P	213
プロベナゾール*	224	フラザフルスロン	406
ハロスルフロメチル	435	シデュロン	291
アゾキシストロピン	372	ハロスルフロメチル	433
イソキサベン	333	ペンスリド	213
ペンスリド	314		

* : フラグメンター 40, 他は60
実測定にはアセフェート-d6は不要である。

表3 GC/MS 測定条件

GC	HP 589011
カラム	J&W DB-5 0.25mm×30m、df=0.25µm
カラム温度	50 (1.5min) - 30 /min - 150 - 6 /min - 270 (3min)
キャリアーガス	He 1.3mL/min
注入口温度	250
注入方法	スプリットレス パージ開始時間: 1.5min
MS	HP 5972MSD
トランスファー温度	260
イオン化法	E I
イオン化電圧	70eV
測定質量数	表3

表4 LC/MS 測定条件

HPLC	HP 1100
カラム	Zorbax Eclipse XDB-C18 2.1mm×15cm
移動相	A 0.15% 酢酸 B アセトニトリル
流速	0.2mL/min
	0min A/B=85/15
	0-25min B 15-55
	25-47min A/B=45/55
注入量	5~10µL
MS	HP 1100MSD
イオン化法	ESI (Electro spray)
乾燥ガス流量	10L/min
乾燥額温度	350
キャピラリ電圧	3000V
フラグメンター	60,40
測定質量	表4

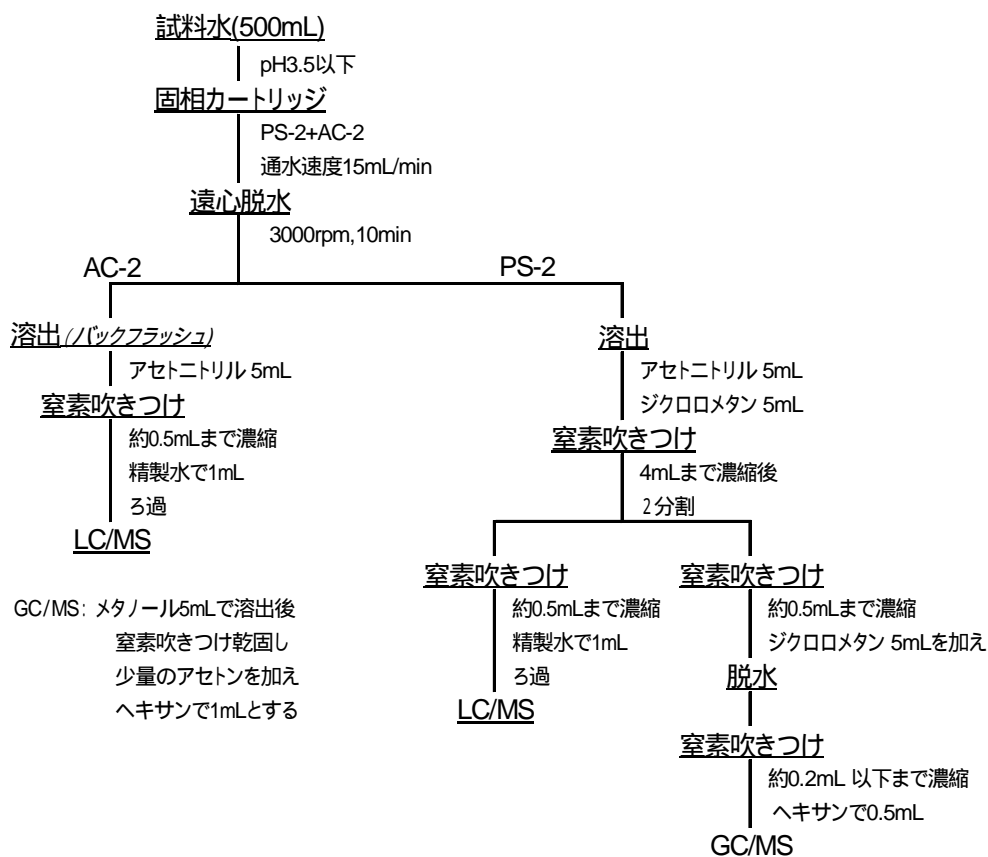


図1 分析法フローシート

を吹き付けて 4mL とする。この 2mL を別の試験管に分取し、一方は LC/MS 用、もう一方は GC/MS 用試料とする。

LC/MS 用試料はさらに窒素ガスを吹き付け約 0.5mL まで濃縮し精製水で 1mL とし、内標を加え、その後試料液とし、その 5 ~ 10 μ L を LC/MS に注入する。

GC/MS 用試料は同様に窒素ガスを吹き付け約 0.5mL まで濃縮後ジクロロメタンを 4mL 加え、振とう後少量の無水硫酸ナトリウムで脱水し試験管に受ける。なお、GC/MS 用試料容器は少量のジクロロメタンで 2 回洗浄し同様に脱水し試験管に合わせる。窒素ガス吹き付けにより約 0.2mL まで濃縮後ヘキサン 1mL を加えた後再度 0.5mL まで濃縮し、内標準液を加え試料液とした。GC/MS へは 1 μ L を注入する。

なお、GC/MS だけで分析する場合は、ジクロロメタン 5mL 次いでヘキサン 5mL で溶出後同様に脱水・濃縮処理をする。また、LC/MS だけであればアセトニトリル 5mL で溶出後濃縮すれば良い。

4. 2. 2 AC-2 カートリッジからの溶出 (アセフェート, メタミドホス)

10mL のガラス製注射筒にアダプターを付け AC-2 カートリッジを試料の通水とは逆方向に付け、アセトニトリル 5mL で試験管に溶出後、40 に加温し窒素ガスを吹き付けて約 0.5mL まで濃縮し精製水で 1mL とし、内標を加え、その後 LC/MS 用試料液とした。

アセフェート等を GC/MS で分析する場合は、アセトニトリルの代わりにメタノールで溶出し、窒素ガスを吹き付けてほぼ乾固するまで濃縮後、少量のアセトンを加え、ヘキサンで 1mL として試料液とした。

結果及び考察

1. 溶出溶媒の検討

1. 1 GC/MS 分析用溶出溶媒

ゴルフ場農薬分析法では、アセトン等親水性溶媒を使用しているが、この場合、溶出液に水分が含まれ、窒素ガス吹き付けで乾固させるのに時間が多長くなり、また、乾固が不十分だとペンシクロンのピーク形状が悪くなることから迅速性を優先して従来から使用していたジクロロメタン 5mL とヘキサン 5mL で溶出するこ

ととした。なお、代替溶媒として酢酸メチルと酢酸エチルを検討したが、酢酸エチルは、イソフェンホスやイソプロチオランなどの溶出率が悪く、酢酸メチルでは、脱水が不十分で、溶出液を窒素ガスで濃縮していくと、水分が分離してしまうので溶出には適していなかった。

なお、PS-2 と AC-2 カートリッジから一度にジクロロメタンで溶出することを検討したが、アセフェート及びメタミドホスの回収率があまり良くなく (約 30% 程度)、アセフェート-d6 をサロゲートとして予め試料水に添加しておくことで補正ができるものの、LC/MS でも分析できることから、同時溶出の必要性はなくなった。

1. 2 LC/MS 分析用溶出溶媒

HPLC や LC/MS 対象農薬の溶出についてはゴルフ場農薬分析法や水道法農薬分析法に記載されているようにアセトニトリル 5mL で溶出することとした。窒素ガス吹き付けで濃縮する際に溶離液の組成に近づけるため、一旦約 0.5mL まで濃縮後、精製水で 1mL としているが、1mL まで濃縮後分析しても特に問題はなかった。

1. 3 GC/MS, LC/MS 分析用同時処理

固相カートリッジから GC/MS および LC/MS 対象農薬を一度に溶出させる溶媒を検討した。GC/MS 対象農薬もアセトニトリルでかなり溶出されるが、溶出されにくい農薬もあることから、ジクロロメタンを追加することとした。

アセトニトリル 5mL で溶出した後ジクロロメタン 5mL で溶出すると試験管の下部に水分が分離してくるが、そのまま窒素ガスを吹き付け濃縮することで均一となる。4mL まで濃縮後 2mL ずつに分け一方は LC/MS 用もう一方を GC/MS 用とした。

2. 分析条件の検討

2. 1 GC/MS 分析条件

GC/MS の分析条件は筆者らが従来から使用していた条件 (表 3) で農薬の分離状況を確認した。図 2 に示すように数物質はピークの重なりが見られるが、1 カ所をのぞき測定用質量数が異なっているので定量値に影響はない。ピロキロンとプロピザミドはベースピークがともに 173 と同じであるので定量用質量数を 130 と 255 に変更する必要があった。

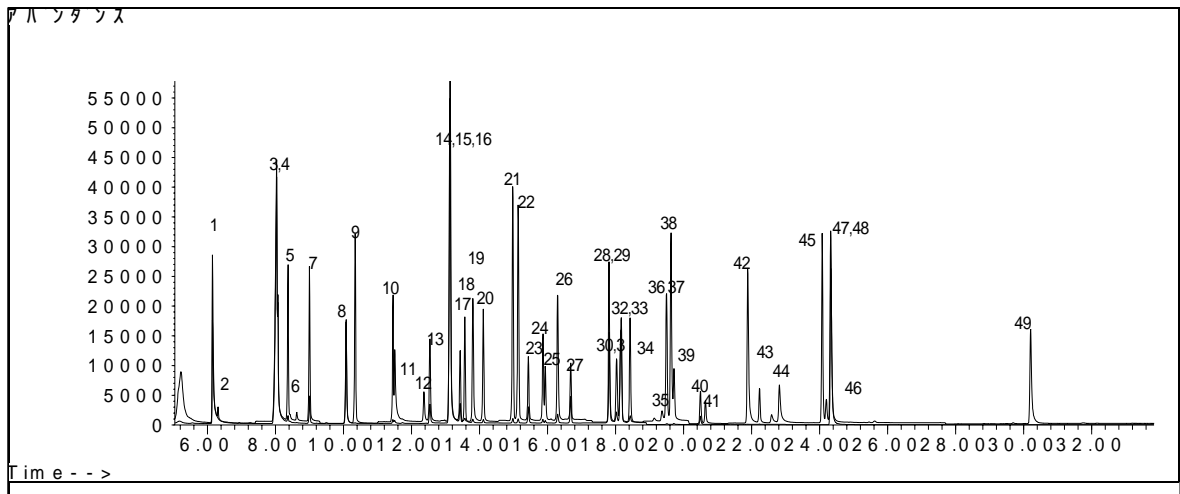


図2 GC/MSのクロマトグラム

- | | | | |
|-----------------|---------------------|-------------|------------------|
| 1 メタミドホス | 14 IS2(フェナンスレン-d10) | 26 チオベンカルブ | 38 フルトラニル |
| 2 DDVP | 15 プロピザミド | 27 クロルピリホス | 39 イソプロチオラン |
| 3 アセフェート-d6 | 16 ピロキロン | 28 ベンディメタリン | 40 トリクロピルプトキシエチル |
| 4 アセフェート | 17 ダイアジノン | 29 ジメタメトリン | 41 イソキサチオン |
| 5 エクロメゾール | 18 エチルチオメトン | 30 メチルダイムロン | 42 メプロニル |
| 6 トリクロルホン | 19 クロロタロニル | 31 キャプタン | 43 CNP |
| 7 クロロネブ | 20 IBP | 32 イソフェンホス | 44 プロピコナゾール |
| 8 IS(フルオレン-d10) | 21 テルブカルブ | 33 ジメピレート | 45 ビリブチカルブ |
| 9 BPMC | 22 トルクロホスメチル | 34 プロシミドン | 46 イプロジオン |
| 10 ベンフルラリン | 23 メタラキシル | 35 シデュロン | 47 ビリダフェンチオン |
| 11 ベンシクロン | 24 ジチオビル | 36 ナプロバミド | 48 IS3(クリセン-d12) |
| 12 シマジン | 25 フェントロチオン | 37 ブタミホス | 49 エトフェンプロックス |

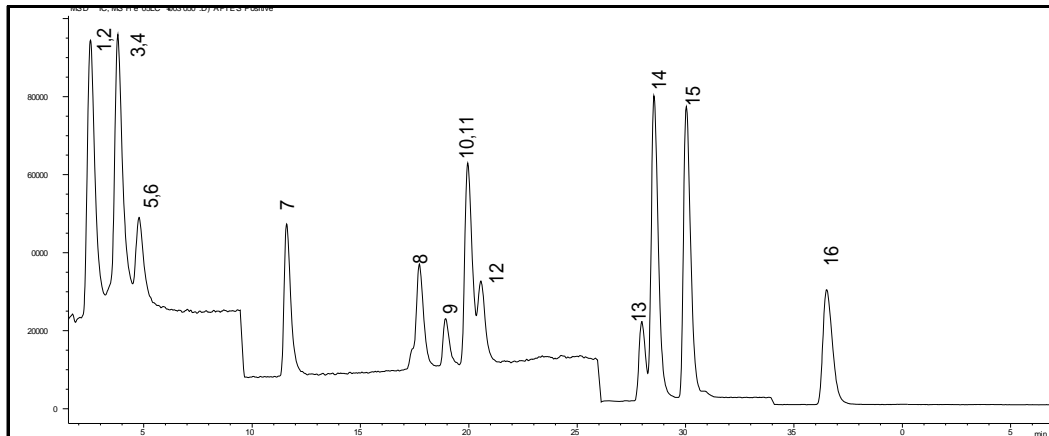


図3 ポジティブモードでのクロマトグラム

- | | | |
|-----------|---------------|--------------|
| 1 メタミドホス | 7 トリシクラゾール | 13 ハロスルフロメチル |
| 2 アセフェート | 8 チオファネートメチル | 14 アゾキシストロピン |
| 3 オキシシン銅 | 9 チオジカーブ | 15 イソキサベン |
| 4 ベノミル(M) | 10 カルバリル(NAC) | 16 SAP |
| 5 アシュラム | 11 チウラム | |
| 6 メソミル | 12 プロベナゾール | |

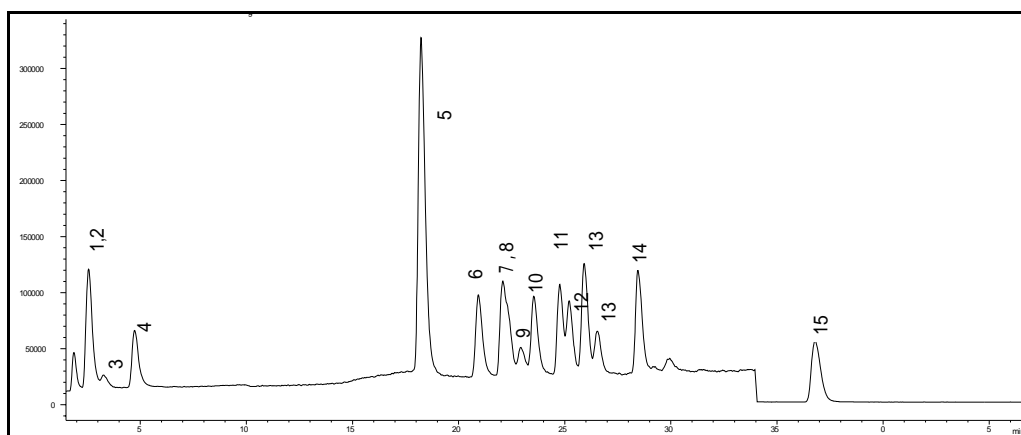


図4 ネガティブモードでのクロマトグラム

1 アセフェート	6 2,4-D	11 MCPP
2 アセフェート	7 ジウロン	12 フラザスルフロ
3 ダラボン	8 BPA-d16	13 シデュロン
4 アシュラム	9 トリクロピル	14 ハロスルフロメチル
5 ベンタゾン	10 ハロスルフロメチル転位体	15 SAP

2.2 LC/MS 分析条件

LC/MS の分析条件は水道法農薬分析法を参考に表4に示した条件で行い、ほぼ良好な分離が得られた(図3, 4)。

しかしながら、メタミドホス、アシュラムやオキシシン銅等の農薬については溶出が早くピークが重なっているため、大野⁹⁾や中原¹⁰⁾の報告のように、保持力の強いカラムや移動相条件等の検討が必要である。

イオン化法はESI-ネガティブではトリクロピル、MCPP、2,4-D、ダラボンが検出され、それ以外はESI-ポジティブで検出された。そのうちアセフェート、ジウロン、アシュラム、ベンタゾン、ハロスルフロメチル及びその転位体、フラザスルフロ、シデュロン及びSAPはESI-ネガティブでも検出されたので、ネガティブ、ポジティブの測定は表2に示すように組み合わせた。

測定イオンは概ねESI-ポジティブでは $[M+H]^+$ が、ESI-ネガティブでは $[M-H]^-$ が検出されたが、それ以外のイオンの強度が最大となるものもあった。

2.3 検量線の作成

LC/MS 用検量線はESI-ネガティブはビスフェノール A-d16 を内標準とする内標準法で、ESI-

ポジティブは絶対検量線法で 0.005 ~ 1.25 $\mu\text{g/mL}$ の範囲(感度の良くない農薬(オキシシン銅等)は 0.046 $\mu\text{g/mL}$ ~)で作成した。また、チウラムについては単独の標準液で検量線を作成した。全農薬について良好な直線性が得られた。

一方、GC/MS 用検量線は内標準法で 0.16 ~ 5.0 $\mu\text{g/mL}$ の範囲(感度の良くない農薬(シデュロン等)は 0.31 $\mu\text{g/mL}$ ~)で作成した。一部の農薬を除き下に凸の二次曲線であった。

今回は問題発生等比較的高濃度を対象としているので、環境省が定めた方法¹¹⁾ではないが、参考として $S/N=5$ をピークの検出限度とした場合の試料検出限界を表5, 6に示す。なお、GC/MS の検量線が下に凸の二次曲線を示す農薬では示した値より大きいと考える。

3. 添加回収試験

精製水及び河川水 500mL に各農薬を 0.5 μg (農薬混合標準液 25 $\mu\text{g/mL}$ を 20 μL)添加し回収試験(繰り返し回数は3回)を行った。なお、GC/MS 用と LC/MS 用は別個に行い、アセトニトリル及びジクロロメタンで溶出後2分割は行わずに最終液量 1mL として分析を行った。その結果、表5, 6に示すように GC/MS ではエチルチオメトン以外、LC/MS ではダラボンとチオファネートメチル以外はほぼ良好な結果が得

表5 GC/MS 対象農薬の回収率と検出限界(DL)

農薬名	精製水		河川水		DL(ng/mL)	農薬名	精製水		河川水		DL(ng/mL)
	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)			回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	
メタミドホス	99.3	11.8	104	5.2	0.38	クロルピリホス	88.6	9.2	87.5	9.1	0.09
DDVP	52.6	19.0	83.9	3.7	0.12	ベンディメタリン	61.6	5.1	62.7	18.5	0.13
アセフェート	90.7	12.7	92.1	13.6	0.38	ジメタメリン	75.5	2.4	88.8	9.7	0.04
エクロメゾール	53.0	1.1	47.3	13.9	0.10	メチルダイムロン	58.1	31.9	62.9	-	0.11
トリクロロホン	61.8	12.8	49.0	4.5	0.51	キャプタン	79.6	10.6	80.1	6.8	0.13
クロロネブ	75.7	16.7	61.8	15.1	0.05	イソフェンホス	78.8	4.7	82.2	6.8	0.14
BPMC	91.5	28.4	84.3	5.7	0.01	ジメピレート	78.9	9.1	85.5	7.4	0.06
ベンフルラリン	45.3	18.0	60.3	16.9	0.02	プロシミドン	78.8	7.1	87.9	6.0	0.04
ベンシクロン	79.5	15.6	72.9	9.6	0.14	シデュロン	97.0	7.8	87.3	8.9	0.63
シマジン	83.6	19.7	88.2	7.6	0.14	ナプロバミド	90.2	7.7	94.2	5.7	0.09
アトラジン	89.1	19.9	90.3	7.6	0.06	ブタミホス	74.9	13.8	80.4	16.7	0.39
ピロキロン	85.0	6.8	101.9	7.1	0.08	フルトラニル	91.4	16.8	100.9	6.2	0.10
プロピザミド	78.8	12.3	70.0	10.8	0.24	イソプロチオラン	86.4	11.2	101.8	5.2	0.19
ダイアジノン	71.1	18.6	81.1	7.7	0.12	トリクロピルボキシエチル	89.4	6.3	92.2	7.4	0.18
エチルチオメトン	2.0	107.7	-	-	0.03	イソキサチオン	87.6	11.1	89.6	12.0	0.18
クロロタロニル	64.6	12.8	83.2	8.4	0.09	メブロニル	92.7	12.5	94.8	8.0	0.13
IBP	61.5	5.6	89.6	11	0.09	CNP	65.7	5.9	67.6	19.1	0.33
テルブカルブ	80.1	2.4	87.0	7.2	0.09	プロピコナゾール	93.1	11.3	93.4	6.9	0.35
トルクロホスメチル	79.2	18	80.1	8.6	0.09	ピリブチカルブ	70.2	8.1	80.1	9.8	0.15
メタラキシル	88.3	9.6	92.8	6.8	0.16	イブロジオン	84.3	13.1	99.7	9.4	0.32
ジチオピル	83.6	8.6	82.8	9.2	0.18	ピリダフェンチオン	81.0	11.8	86.7	10.1	0.23
フェントロチオン	75.2	11.1	77.0	14.2	0.21	エトフェンブロックス	58.7	13.1	49.8	16.1	0.20
チオベンカルブ	84.6	10.8	87.5	6.9	0.08						

標準添加量: 試料水500mLに標準0.5 μg添加 n=3

表6 LC/MS 対象農薬の回収率と検出限界(DL)

Positiv Mode		精製水		河川水		DL(ng/mL)	Negativ Mode		精製水		河川水		DL(ng/mL)
農薬名	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	農薬名		回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	
メタミドホス	83.0	16.8	88.8		0.021	アセフェート	75.0	12.2	93.7	7.0	0.009		
オキシシン銅	94.3	10.8	77.8	20.9	0.35	ダラボン					0.256		
ベノミル	105.6	6.1	99.4	13.5	0.003	アシュラム	85.7	3.6	74.9	2.3	0.012		
アシュラム	92.5	7.2	70.0	4.0	0.020	ペンタゾン	96.5	2.3	96.1	2.5	0.006		
メソミル	94.8	11.0	99.8	17.6	0.082	2,4-D	91.6	3.1	102.8	2.8	0.040		
トリシクラゾール	104.4	6.1	106.1	4.2	0.006	ジウロン	97.9	2.7	95.9	2.1	0.012		
チオファナーネートメチル	28.7	5.8	29.4	11.5	0.014	トリクロピル	94.0	2.4	99.5	3.3	0.032		
チオジカルブ	99.5	9.6	119.4	5.8	0.010	ハロスルフロメチル転位体	95.6	3.6	93.9	6.2	0.011		
カルパリル	99.5	6.3	100.1	1.7	0.016	MCP P	97.4	2.2	110.8	3.1	0.018		
チウラム	72.7	14.1	54.1	21.9	0.080	フラザフルスロン	95.5	3.5	104.8	2.1	0.015		
プロベナゾール	99.4	6.5	97.7	2.7	0.020	シデュロン	99.2	2.7	102.8	1.9	0.019		
ハロスルフロメチル	97.1	8.9	112.4	3.2	0.011	ハロスルフロメチル	95.6	4.8	107.6	3.3	0.014		
アゾキストロピン	101.2	8.8	111.6	2.0	0.014	ベンスリド	89.4	5.4	97.9	2.2	0.013		
イソキサベン	100.8	6.2	109.8	1.1	0.004								
ベンスリド	89.8	8.8	104.1	3.1	0.007								

標準添加量: 試料水500mLに標準0.5 μg添加 n=3

られた。

まとめ

GC/MS 及び LC/MS を用いた河川水中農薬の多成分同時分析法の検討を行った。対象農薬はゴルフ場農薬を主に、要監視項目及び水道法農薬等延べ 73 農薬について検討した。その結果

1. ゴルフ場農薬等で GC/MS で分析可能な

ものについて固相抽出カートリッジ(PS-2)からの溶出は迅速性に重点を置く場合はジクロロメタンが適していた。MCP P, アシュラムなど誘導体化を要する農薬は LC/MS で分析するほうが誘導体化が不要で容易に分析できた。

2. アセフェート及びメタミドホスについては固相カートリッジ(AC-2)からアセトニトリル(またはメタノール)でバックフラッシュで溶出

後 LC/MS あるいは GC/MS で分析できた。

GC/MS の場合は溶離液を乾固させるまで時間を要するが、ピークの分離は十分である。一方 LC/MS の場合は溶離液の濃縮は短時間であるが、ピークの分離は良くなく、今後カラムや移動相条件の検討が必要である。

3. 水道法農薬についてはダラボンやエチルチオメトン等一部回収率の悪いものがあり、今後検討が必要である。

4. 固相カートリッジ(PS-2)からの溶出にアセトニトリルとジクロロメタンを用いることで GC/MS 及び LC/MS 対象農薬を一度に溶出することができ、GC/MS 用 42, LC/MS 用 24 種の前処理を別個に行うのに比べて迅速に処理することができた。

なお、今後は今回検討できなかった農薬や、新しい固相カートリッジ等について検討する必要があると考える。

9) LC/MS によるゴルフ場農薬の一斉分析法の検討(第2報), 中原優子, 熊本県保健環境科学研究所報(平成15年度)第33号, 88-91

10) ゴルフ場農薬の液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析法による測定について, 大野ちづ子, 環境化学, 14,3, pp649-660, 2004

11) 環境省環境保健部環境安全課: モニタリング調査マニュアル(2003)

文 献

- 1) 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について, 平成2年5月, 環水土第77号水質保全局長通知
- 2) 水質汚濁に係る環境基準について, 平成5年3月, 環水管第21号環境庁水質保全局長通知
- 3) 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の一部改正について, 平成13年12月 環水土第234号環境省環境管理局水環境部長通知
- 4) 公共用水域等における農薬の水質評価指針について, 平成6年4月 環水土第86号環境庁水質保全局長通知
- 5) 水中農薬の分析における固相抽出法の検討, 早川修二, 佐来栄治, 荒木恵一, 三重県環境科学センター研究報告 13,73(1993)
- 6) 水中農薬の分析における固相抽出法の検討(第2報), 佐来栄治, 早川修二, 荒木恵一, 三重県環境科学センター研究報告 13,73(1993)
- 7) 三重県北勢地域の河川水の水質汚濁について(第6報), 奥田哲也, 早川修二, 塚田進, 三重県環境科学センター研究報告 17,19(1997)
- 8) 水質管理目標設定項目の検査方法, 厚生労働省健康局水道課 平成15年10月