

ゴルフ場で使用される農薬のガスクロマトグラフ質量分析計を用いた一斉分析法の検討

鳥居南 豊 武田 真由美

A Simultaneous Analytical Method of Pesticides Applied to Golf Courses
Using a Gas Chromatograph-Mass Spectrometer

Yutaka TORIIMINAMI Mayumi TAKEDA

ゴルフ場で使用される農薬については、令和3年1月1日現在でのべ423種類に水濁指針値もしくは水産指針値あるいはその両方が設定され、分析の効率化が求められている。そこで、当所で分析法の確立されていない11農薬について、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた一斉分析法を検討した。超純水及び河川水に11農薬の標準液を添加した試料を全自動固相抽出装置により100倍濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定して、農薬ごとに検量線の範囲、定量下限値、添加回収率を確認した。各農薬の検量線は50–2,000ng/mLの範囲でいずれも良好な直線性を示した。定量下限値は6.6–36ng/mLであり、いずれの農薬においても十分な感度で測定が可能であった。超純水及び河川水を用いた添加回収試験については、11農薬すべての回収率が70–120%の範囲内であった。

キーワード：ゴルフ場、農薬、ガスクロマトグラフ質量分析法、固相抽出

Keywords：Golf course, Pesticide, Gas chromatography-mass spectrometry, Solid phase extraction

はじめに

ゴルフ場において使用される農薬については、環境省が定めた指導指針（環境省水・大気環境局長通知 令和2年3月27日 環水大土発第2003271号）により、令和3年1月1日現在でのべ423種類に水濁指針値もしくは水産指針値あるいはその両方が設定されている。指針値が設定されている農薬の各検査方法については、主にガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GCMS）もしくは液体クロマトグラフ質量分析計を用いた方法が採用されており、検査業務の負担軽減のために、できる限り多くの農薬について一斉分析が望まれるところである。

京都府では、検出の有無を判断する検出限界値について、「京都府ゴルフ場農薬安全使用指針」中の「水質モニタリングマニュアル」において、水濁指針値や水産指針値が10 μ g/L未満である場合は指針値の10分の1、10 μ g/L以上である場合は1 μ g/Lと定められている。当所では、平成24年に宮尻ら¹⁾により確立された液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた22農薬の一斉分析法などによって、令和2年度末で88農薬について分析が可能となっている。今回、環境省が公表している検査方法（https://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/golf_course/analysis.html）や水道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長通知 平成15年10月10日 健水発第1010001号）、さらに濱田ら²⁾の方法を参考に、上記以外の表1に示す11農薬について、GCMS

を用いた一斉分析法を検討した。検討の対象とした11農薬については、①できる限り多くの農薬の定量下限値が京都府の検出限界値（表1）を下回ること、②前処理における回収率が、環境省の定める「化学物質環境実態調査実施の手引き」³⁾で示された許容範囲（70–120%）であること、以上の2点を満足できるようにGCMSによる一斉分析法を検討したので報告する。

材料と方法

1. 試薬等

表1に示した農薬の標準品のうち、エトベンザニド及びキノクラミンは関東化学社製、トリフロキシストロピン及びフルジオキシニルはDr. Ehrenstorfer GmbH製、フェノキサスルホンは林純薬工業社製、それ以外は富士フィルム和光純薬社製を使用した。内部標準混合原液（9-プロモアントラセン、アントラセン-d₁₀、クリセン-d₁₂の3種混合）は関東化学社製

表1. 検討対象とした農薬の水濁指針値、水産指針値及び検出限界値

農薬名	水濁指針値	水産指針値	検出限界値
アラクロール	200	47	1
エトベンザニド	1100	780	1
キノクラミン	55	63	1
トリフロキシストロピン	1000	15	1
フェノキサスルホン	4500	9.3	0.9
フラメビル	100	1400	1
フルジオキシニル	8700	770	1
プロシモドン	930	4200	1
ヘキサコナゾール	120	2900	1
メトラクロール	2500	230	1
レナシル	未設定	150	1

(単位: μ g/L)

(令和4年1月5日受理)

表2. ガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS) による11農薬の測定条件

装置パラメーター	仕様・条件
システム	Trace GC Ultra + Polaris Q (イオントラップ型MS、サーモフィッシャーサイエンティフィック製)
カラム	DB-5MS (内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 μ m、アジレント・テクノロジーズ製)
注入口温度	250°C
カラム流量	1.2 mL/min
注入モード	サージスプリットレス (220Pa)
注入量	3 μ L
カラム温度	60°C (2 min) → 20°C/min → 150°C → 10°C/min → 290°C (5 min)
インターフェイス温度	290°C
イオン源温度	220°C
スキャン範囲	80-310 (m/z)

表3. GCMSによる11農薬のモニターイオン

農薬名	モニターイオン*
アラクロール	160+188
エトベンザニド	149+179
キノクラミン	172+207
トリフロキシストロビン	116+131
フェノキサスルホン	175+203
フラメピル	157+298
フルジオキシソニル	127+248
プロシミドン	96+283
ヘキサコナゾール	214+216
メトラクロール	162+238
レナシル	153
アントラセン-d ₁₀	188
クリセン-d ₁₂	236+240
9-プロモアントラセン	256+258

*モニターイオンが2種類設定されている農薬については、それぞれのモニターイオンに基づく強度を合算して定量した。

のものを用いた。抽出・希釈用溶媒のアセトン、ジクロロメタン及びメタノールは残留農薬・PCB試験用 (富士フィルム和光純薬社製)、疑似マトリックス剤のポリエチレングリコール200は和光一級 (富士フィルム和光純薬社製) を用いた。固相カートリッジはWaters社製 Oasis HLB Plus 225mgを用いた。

2. 混合標準液及び検量線用標準液の調製

農薬の標準品を各々アセトンに溶解し、個別に1 mg/mLの標準原液を調製した。各農薬標準原液を100 μ Lずつ分取し、アセトンで10mLに定容し、10 μ g/mLの11種混合標準液を調製した。

検量線用標準液は、10 μ g/mLの11種混合標準液をジクロロメタンで希釈して50, 100, 200, 500, 1000, 2000ng/mLの各濃度のものを調製した。各濃度の標準液1 mLに対し内部標準混合液 (内部標準混合原液をジクロロメタンで希釈し10 μ g/mLに調製したもの) を20 μ L添加し、さらにポリエチレングリコール溶液 (ポリエチレングリコール200をアセトンで2% (w/v) の濃度になるよう調製したもの、以下、PEG溶液) を20 μ L添加し、GCMS測定用試料とした。

3. GCMSによる測定条件

測定装置及び測定条件を表2に、対象化合物のモニターイオンを表3に示す。

装置検出下限値 (IDL) 及び装置定量下限値 (IQL) につ

表4. 11農薬を添加した超純水及び河川水からの固相抽出条件

装置パラメーター	条件
固相カートリッジ活性化	ジクロロメタン5 mL → メタノール5 mL → 超純水5 mL (20 mL/min)
試料通水量	100 mL (10 mL/min)
固相カートリッジ洗浄	超純水10 mL
固相カートリッジ乾燥時間	60 min (窒素ガス吹きつけ有)
溶出	ジクロロメタン5 mL (1 mL/min)
窒素ガス吹きつけによる濃縮	30°C、15min

表5. GCMSによる各農薬の検量線相関係数、装置検出下限値 (IDL) 及び装置定量下限値 (IQL)

農薬名	相関係数	IDL (ng/mL)	IQL (ng/mL)
アラクロール	1.000	3.5	9.0
エトベンザニド	0.999	14	36
キノクラミン	0.999	3.7	9.7
トリフロキシストロビン	0.999	10	27
フェノキサスルホン	0.998	12	31
フラメピル	0.999	9.7	25
フルジオキシソニル	1.000	3.7	9.7
プロシミドン	1.000	2.5	6.6
ヘキサコナゾール	0.999	3.8	9.8
メトラクロール	1.000	4.0	10
レナシル	1.000	3.2	8.3

表6. 超純水及び河川水を用いた11農薬の添加回収試験結果

農薬名	添加回収率%	
	超純水	河川水
アラクロール	94.5	95.1
エトベンザニド	94.0	95.3
キノクラミン	82.0	87.9
トリフロキシストロビン	75.0	79.7
フェノキサスルホン	96.0	101
フラメピル	97.0	99.1
フルジオキシソニル	96.0	98.9
プロシミドン	94.5	95.3
ヘキサコナゾール	99.5	101
メトラクロール	96.5	98.0
レナシル	104	106

いては、「化学物質環境実態調査実施の手引き」³⁾を参考に、検量線の最小濃度を7回繰り返し測定し、得られた測定値の標準偏差を用いて次式より算出した。

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

$$IQL = 10 \times \sigma_{n-1}$$

$t(n-1, 0.05)$: 危険率5%、自由度 $n-1$ の t 値 (片側、 $n=7$ の場合は1.9432)

σ_{n-1} : 測定値の標準偏差

4. 試料の前処理方法

超純水及び河川水 (市街地を流れる河川で、年間を通じての生物化学的酸素要求量が1-2mg/L程度のもの) を用い、それぞれ200mLに10 μ g/mLの11種混合標準液を20 μ L添加したものを添加回収試験用の試料とした (100倍濃縮後の濃度は100ng/mLとなる)。全自動固相抽出装置 (ジーエルサイエンス社製AQUA Trace ASPE 899。抽出条件は表4のとおり) を用いて、各試料100mLを通水した後、ジクロロメタン5 mLで固相カラムより試料の通水とは逆方向から溶出

させたものを約0.8mLまで濃縮し、ジクロロメタンで1 mLに定容した後、検量線用標準液と同様に内部標準混合液及びPEG溶液を添加し、GCMS測定用試料とした。

結果

1. GCMSを用いた分析精度

表5に示すとおり、すべての農薬について、検量線の相関係数(r)は、0.998以上であった。また、IQLは、6.6-36 ng/mLの範囲であった。

2. 添加回収試験

超純水及び河川水における各農薬の添加回収率を表6に示す。河川水については、採水日を変え3回採水し、同日に測定した結果の平均値である。超純水、河川水のいずれにおいてもすべての農薬で70-120%の範囲内であった。

考察

今回、検討対象とした11農薬のIQLは6.6-36ng/mLの範囲であった。この濃度は100倍濃縮する前の試料において0.066-0.36ng/mLに相当し、京都府の定める検出限界値(0.9又は1 ng/mL)を十分に下回った。添加回収率について、キノクラミンは超純水で82.0%、河川水で87.9%、トリフロキシス

トロピンは超純水で75.0%、河川水で79.7%であり、ほかの9農薬の94.0-106%と比較して低かったが、いずれの農薬も超純水、河川水ともに添加回収率が同程度に低かったことから、その原因はマトリックス成分の影響によるものではなく、固相抽出段階における測定対象成分の損失によるものと推測された。ただし、いずれの農薬も「化学物質環境実態調査実施の手引き」³⁾の規定値である70-120%の範囲内であり、良好な結果であった。以上のことから、今回検討対象とした11農薬について全自動固相抽出装置を用いたGCMSによる一斉分析が可能であると考えられた。

引用文献

- 1) 宮尻久美, 近藤博文, 蒲敏幸. 2012. 新規ゴルフ場使用農薬の液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた分析法の検討及び環境実態について. 京都府保健環境研究所年報, 57, 102-106.
- 2) 濱田幸子, 大脇成義, 土田貴正, 松本洋亘, 鳥居南豊, 野澤真理奈, 茶谷祐行. 2012. GC/MS/MSを用いた農産物中の残留農薬検査法の評価. 京都府保健環境研究所年報, 57, 64-68.
- 3) 環境省環境保健部環境安全課. 2021. 化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版), 77-95.