

ゴルフ場新規農薬チオジカルブの前処理について

小中ゆかり	中富 光信	馬部 文恵	中島 三恵
常政 典貴	佐伯 彩路	橋本 和久	尾川 健
今村 光徳			

はじめに

ゴルフ場で使用される農薬については、環境省より通知された「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導指針」¹⁾に基づき、ゴルフ場排水口の水質の実態把握等を通じて監視・指導等が行われている。

平成13年12月28日、この暫定指導指針が一部改正され、10農薬について指針値が新たに設定された。

現在当所では、既設定の35農薬に加え、新規追加10農薬の分析に対応すべく検討を続けているところである。

10農薬のうちのチオジカルブについては、「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導指針」に示された分析法では、試料水からチオジカルブを酸性下で酢酸エチルにより液液抽出することとされている。その後、抽出したチオジカルブをアルカリ性下で2分子のメチルチオアセトヒドロキサマート[CH₃(CH₃S)CNOH]に加水分解し、そのメチルチオアセトヒドロキサマートをGC/MCで測定することにより、チオジカルブの濃度を換算する方法を取っている。

実際、指導指針に基づき分析を行ったところ、①試料からの酢酸エチルによるチオジカルブの液液抽出、②チオジカルブのメチルチオアセトヒドロキサマート(チオアセトヒドロキサマ酸メチル、メソミルオキシム)への分解、③メチルチオアセトヒドロキサマートのGC/MSによる分析、の各段階においてそれぞれの操作が予定どおり進まなかった。

これまで当所では、食品の残留農薬分析において、チオジカルブの測定は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で対応しており、チオジカルブを試料液から抽出する方法の検討に重点を置き、その測定はチオジカルブの形で、直接高速液体クロマトグラフィー(HPLC)にかけける方法で分析を進めた。この過程において、チオジカルブの前処理(抽出)方法について若干の知見を得たので報告する。

方 法

1 試薬

チオジカルブ標準物質は和光純薬工業㈱製を使用した。100μg/lの標準液を作成し、適宜希釈して使用した。

2 添加回収試験

ミリQ水(MILLIPORE 超純水システム Milli-Q EDS 処理水)を用い、HPLCに供する最終試料濃度が1μg/mlとなるようにチオジカルブを添加し試料水を作成した。その試料水について、各種の抽出操作を行いHPLCに供し、添加回収試験を行った。

3 前処理(抽出)方法

(1) 液液抽出

指導指針に準じ、試料200mlを500mlの分液漏斗に量り取り、塩化ナトリウム20g及び1mol/l硫酸5mlを加えてpH4以下に調整する。この溶液に有機溶媒100mlを加え、5分間激しく振とうし、放置後有機溶媒層を分取する。さらに残った水層に有機溶媒100mlを加え、同様の操作を繰り返す。全有機溶媒層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレータで濃縮し、窒素気流下で溶媒を留去する。アセトニトリル1mlでメスアップし、HPLC用試料とする。

(2) 固相抽出

試料水1Lを固相カートリッジ(溶出溶媒5ml、メタノール5ml、純水5mlでコンディショニングしたもの)に加圧しながら、毎分15mlで通水させる。次に、ミリQ水20mlを流し、5分間のアスピレーター吸引乾燥の後、更に10分間Sep-Pak エリュージョンポンプで、窒素を吹き付け乾燥させる。乾燥させた固相カートリッジより、Sep-Pak エリュージョンポンプを使用して、各有機溶媒7mlにて、0.5ml/minで溶出させ試験管にうける。窒素ガスをゆるやかに吹き付け溶媒を留去し、アセトニトリル1mlでメスアップし、HPLC用試料とする。

4 器具及び装置

(1) 固相カートリッジ

Waters 社製 Sep-Pak Plus PS-2 を使用した。

(2) 抽出・溶出装置

抽出には、Waters 社製 Sep-Pak コンセントレータ Plus を、捕集剤の乾燥・溶出には同社製 Sep-Pak エリュージョンポンプを使用した。

(3) HPLC 装置及び測定条件

HPLC 装置

株式会社津製作所 LC-10A

測定条件(ポストカラム-蛍光検出法)

既報の「高速液体クロマトグラフィーによる新規残留農薬分析法の検討」²⁾³⁾に準じた。

結果と考察

1 液液抽出による添加回収試験結果

酢酸エチルを用いて液液抽出を行ったが結果が芳しくないため、ヘキサン・ジクロロメタンを用いての液液抽出も検討した。その結果をチオジカルブ標準液 $1 \mu\text{g/ml}$ の測定結果と合わせて図 1 に示す。

酢酸エチルによる液液抽出では、チオジカルブが回収されなかった。酢酸エチルとの総合作用で別の物質が形成されたと考えられる。

ヘキサンによる液液抽出では、チオジカルブは回収できなかった。

ジクロロメタンによる液液抽出では、約 7 割が回収されたが、図 1-3 のとおりチオジカルブ以外のピークが現れている。これは、抽出操作過程において、一部チオジカルブが分解され、同じ骨格をもつ別の農薬メソミルが生成したものと思われる。メソミル標準液 $0.5 \mu\text{g/ml}$ のクロマトグラムを図 2 に示す。

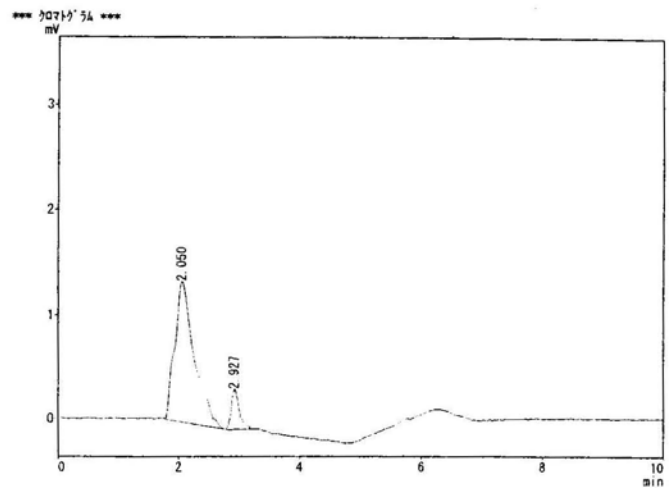


図 1-2 液液抽出(酢酸エチル)による抽出物質のクロマトグラム

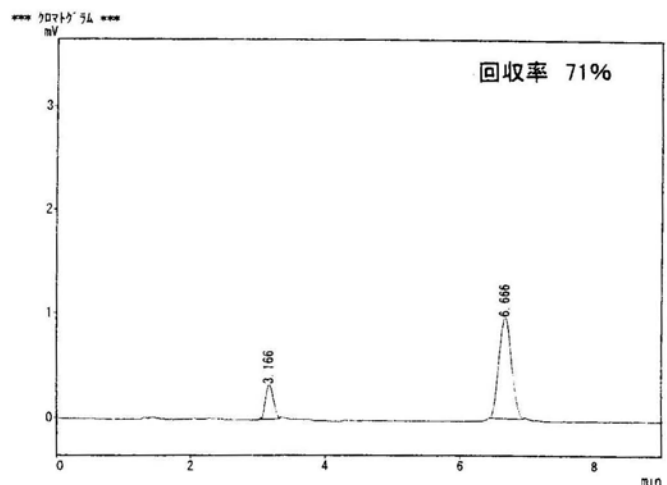


図 1-3 液液抽出(ジクロロメタン)による抽出物質のクロマトグラム

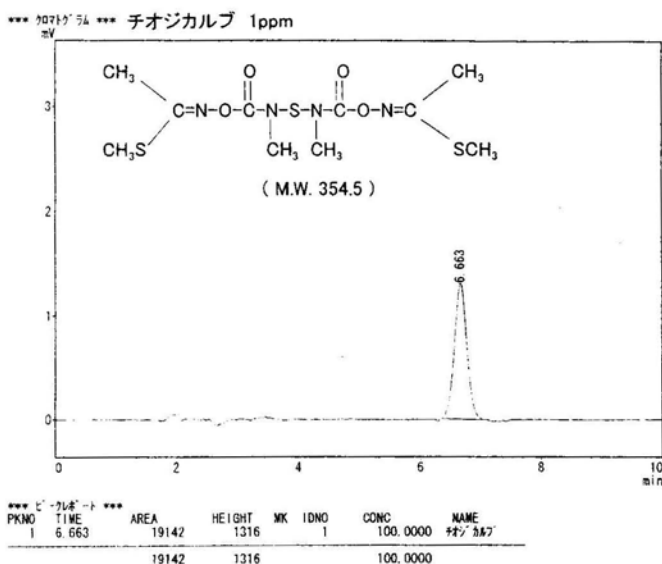


図 1-1 チオジカルブ標準液のクロマトグラム

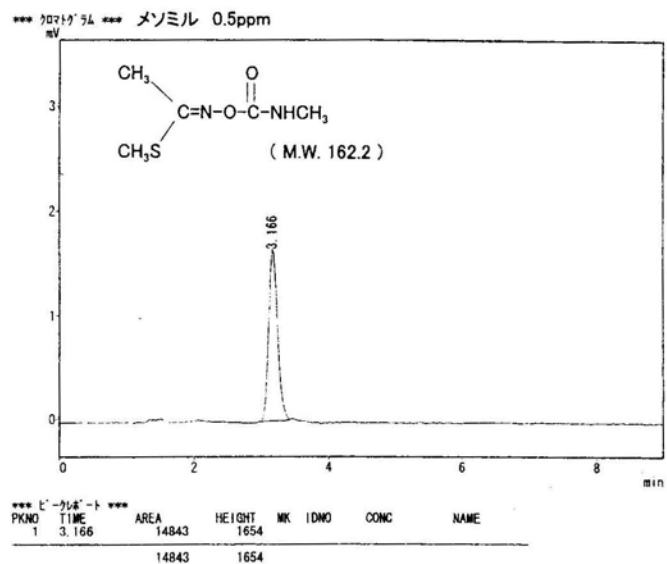


図 2 メソミル標準液のクロマトグラム

2 固相抽出による添加回収試験結果

固相カートリッジからの溶出をジクロロメタンを用いて行った。この際に、ひとつの固相カートリッジですべてが抽出され得ない可能性を考慮し、固相カートリッジを2連結し、固相抽出を行った。その結果を図3に示す。

チオジカルブは、2連結した固相カートリッジの1つ目からほぼ100%回収された。2つ目からの溶出はみられず、チオジカルブは、1個の固相カートリッジPS-2により抽出が可能であり、ジクロロメタンにより100%溶出されることがわかった。

ジクロロメタンで溶出した場合、最終的にHPLCに供する際にアセトニトリル転溶が必要である。既測定ゴルフ場農薬のHPLC項目については、pH4に調整したのち、固相抽出を行い、アセトニトリルで溶出し最終試料としていることから、チオジカルブについてもアセトニトリルによる溶出を検討してみた。試料液をpH4調整した場合としない場合とで、固相抽出ののち、アセトニトリル溶出を行った結果を図4に示す。

試料液に対してpH4に調整した方が回収率が高く、ほぼ100%の回収率が得られた。しかし、pH処理をしなくても80%以上の回収率であり、アセトニトリルによる溶出が可能である。

これらの結果により、ゴルフ場新規農薬チオジカルブは、既に分析している農薬と同様に同時前処理が行えることがわかった。

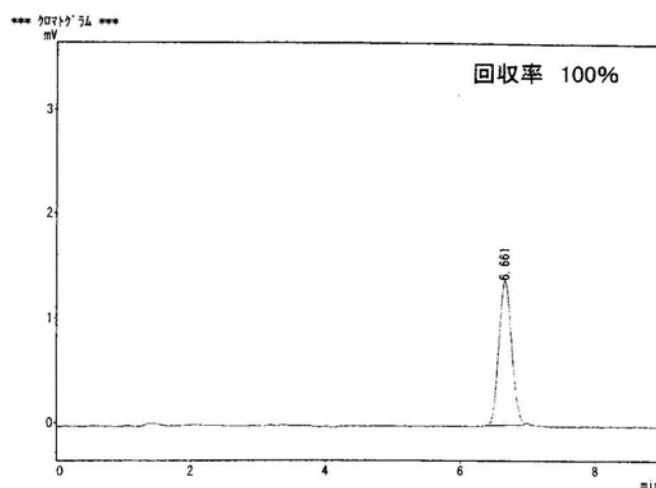


図4-1 固相抽出(pH=4調整あり、アセトニトリル溶出)による抽出物質のクロマトグラム

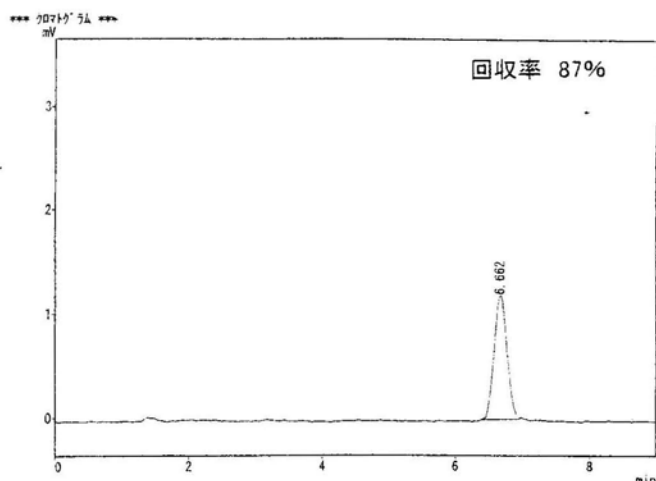


図4-2 固相抽出(pH調整なし、アセトニトリル溶出)による抽出物質のクロマトグラム

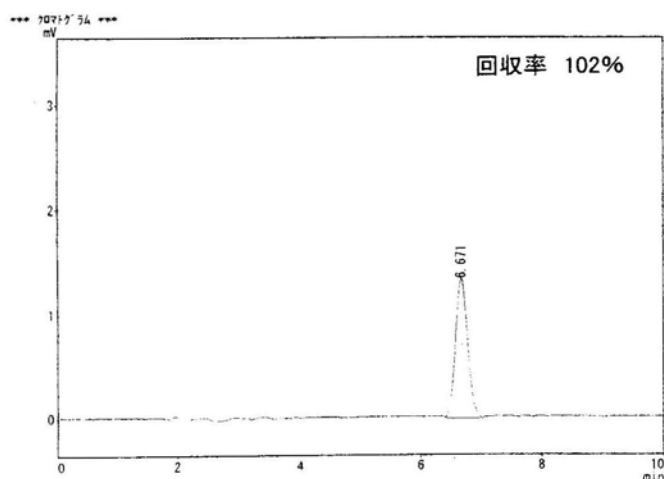


図3 固相抽出(ジクロロメタン溶出)による抽出物質のクロマトグラム(2連結1個目)

文 献

- 1) 環境庁水質保全局長通知：環水土 77，平成 2 年 5 月 24 日
改正：環水土第 109 号，平成 3 年 7 月 30 日
改正：環水土第 187 号，平成 4 年 12 月 21 日
改正：環水土第 100 号，平成 9 年 4 月 24 日
改正：環水土第 234 号，平成 13 年 12 月 28 日
- 2) 福田 裕 他：高速液体クロマトグラフィーによる新規残留農薬分析法の検討，広島市衛生研究所年報，14，33～45，(1995)
- 3) 佐々木 珠生 他：高速液体クロマトグラフィーによる新規残留農薬分析法の検討(その 2)，広島市衛生研究所年報，15，33～43，(1996)