

ゴルフ場農薬多成分同時分析の検討(第2報)

環 境 科 学 部

は じ め に

既報¹⁾ではゴルフ場で使用される農薬の液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC/MS/MS)による多成分同時分析を検討したが、イプロジオンおよびフラザスフロンのについては装置検出下限値(以下「IDL」)が、トリフルミゾールおよびペンディメタリンについては分析方法の定量下限値(以下「MQL」)が求められなかった。今回、測定条件、操作条件の再検討を行ったところ良好な結果が得られた。なお、既報での対象成分のうちクミルロンは指針値の設定がないため今回の検討対象から除外した。

方 法

1 測定条件の検討

下記のイオン源温度で比較検討した。また、イプロジオンはnegativeモードからpositiveモードへ変更し、表1の条件で測定した。その他の条件は既報に従った。

(1) positive モード

300℃, 400℃, 450℃

(2) negative モード

300℃, 400℃, 500℃, 600℃

2 IDL の算出

各成分を含む0.1, 0.2, 0.4, 1.0ppb 標準溶液を調製し、5 μ l(0.0005ng~0.005ng 相当)を7回測定した。S/N比が5~15程度となる濃度での結果からIDLを算出した。

3 操作条件の検討

MDL 算出のための操作条件を再検討し、次のように変更した。

(1) 固相抽出カラムの脱水を確実にするため、アルゴンガスを通じる前に3000rpmで10分間遠心分離した。

(2) 光による分解防止のためフラスコ等のガラス器具は褐色のものを使用した。

4 MQL の算出

既報から変更した操作条件および1の検討結果をもとに設定した条件で、昨年度MQLが算出できなかったトリフルミゾールおよびペンディメタリンのMQLを算出した。ただし、調製した試料の濃度は1ppbと5ppbである。

表1 イプロジオンの測定条件

プレカーサー イオン(m/z)	プロダクト イオン(m/z)	MS/MS パラメータ(eV)		
		DP	CE	CXP
330	245, 288	56	23, 19	16, 8

注: DP: Declustering Potential

CE: Collision Energy

CXP: Collision Cell Exit Potential

結 果

1 測定条件の検討

(1) positive モード(表2)

イプロジオンは300℃で検出されなかったが、400℃, 450℃で検出された(図1)。

(2) negative モード(表3)

フラザスフロンはいずれの温度でも検出された(図2)。600℃ではトリクロピル、ベンスリドのピークが低下した。400℃で全体的に良好なピークが得られた。

(3) イオン源のパラメータ

(1)および(2)の結果からイオン源のパラメータを表4のとおり設定した。

2 検出下限値(IDL)

IDL, IQL(装置の定量下限値)の測定結果を表5, 表6に示す。既報でIDLが求められなかった2物質を含めすべての項目について暫定指針値²⁾の10分の1以下まで検出可能であることが確認できた。

3 定量下限値(MQL)

MDL(分析方法の検出下限値), MQLの測定結果を表7に示す。既報でMQLが求められなかった2物質についてMQLを求めることができた。

文 献

- 1) 森本章嗣 他: ゴルフ場農薬44成分同時分析の検討, 広島市衛生研究所年報, 31, 44~49(2012)
- 2) 環境省: 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, (平成22年9月29日)

表 2 イオン源の温度によるピーク例 (positive モード)

成分名	ピーク面積			ピーク高さ			300℃に対する ピーク面積比 (%)	
	300℃	400℃	450℃	300℃	400℃	450℃	400℃	450℃
アセタミブリド	367000	451000	510000	15300	18000	19000	123	139
アゾキシストロビン	979000	1120000	1230000	48100	59800	60600	115	126
イソキサチオン	493000	535000	549000	25200	24000	27600	109	112
イソプロチオラン	1580000	1820000	1970000	78600	87600	93100	116	125
イプロジオン	—	22800	62600	—	1790	3660	—	—
イミダクロプリド	135000	190000	211000	6020	7300	7730	142	157
エトキシスルフロ	293000	361000	404000	16100	18900	21800	124	138
オキサジクロメホン	859000	972000	1010000	40000	41500	47700	113	118
カフェンストロール	461000	282000	176000	23900	15200	9800	61	38
クロチアニジン	179000	214000	255000	6510	7650	9060	120	143
シデュロン	539000	644000	701000	29800	31400	33500	120	130
ジフェノコナゾール	933000	917000	991000	42600	40900	43400	98	106
シプロコナゾール	449000	535000	571000	22700	24300	26000	119	128
シマジ	192000	230000	236000	9430	11700	10600	120	123
シメコナゾール	519000	667000	754000	24600	29800	35300	129	145
ダイアジノン	595000	526000	531000	26600	25000	25700	89	89
チアメトキサム	202000	197000	188000	8440	8830	8320	98	94
チフルザミド	106000	164000	196000	5860	11100	10900	154	184
テトラコナゾール	333000	451000	506000	18000	24000	24500	136	152
テブコナゾール	670000	700000	798000	30700	34200	35200	105	119
テブフェノジド	838000	616000	346000	40900	33000	23100	74	41
テルブカルブ	693000	546000	351000	29400	24500	19400	79	51
トリフルミゾール	765000	841000	827000	33100	38400	36800	110	108
トリフルミゾール 代謝物	59400	67800	73700	4150	3720	4830	114	124
ピリブチカルブ	756000	847000	875000	32200	32800	34800	112	116
フェニトロチオン	264000	200000	121000	12800	10300	6810	76	46
ブタミホス	312000	301000	282000	14900	14600	14800	97	91
フルトラニル	656000	740000	791000	33100	38600	40500	113	121
プロピコナゾール	357000	368000	424000	16400	17200	19800	103	119
プロビザミド	217000	285000	316000	13800	14900	15800	132	146
ペンシクロン	918000	1020000	1130000	43100	47200	53400	112	123
ペンディメタリン	509000	639000	641000	20000	25200	25700	126	126
ボスカリド	345000	419000	443000	18400	20800	22100	122	129
メトラキシル	859000	1090000	1170000	45800	52000	56300	128	137
メプロニル	1040000	1240000	1310000	51700	59700	65500	120	126

表 3 イオン源の温度によるピーク例 (negative モード)

成分名	ピーク面積				ピーク高さ				600℃に対する ピーク面積比 (%)		
	300℃	400℃	500℃	600℃	300℃	400℃	500℃	600℃	300℃	400℃	500℃
カフェンストロール 代謝産物	296000	307000	305000	318000	13700	13900	13600	14300	93	97	96
シクロスルファミロン	57900	71000	69500	58300	3300	3890	3630	3150	99	122	119
ジチオピル	32800	47800	62100	61400	2080	2560	3130	2950	54	78	101
トリクロピル	55200	49400	34800	13500	2850	2580	1950	920	410	368	258
ハロスルフロンメチル	189000	208000	216000	209000	9850	10200	10100	10800	90	100	103
フラザスルフロン	14200	14300	17400	14900	577	710	887	709	95	96	117
ベンスリド	293000	181000	64100	11700	14000	10300	4480	957	2500	1548	548
メコブロップ	143000	140000	136000	130000	7440	7060	7100	6940	110	108	105

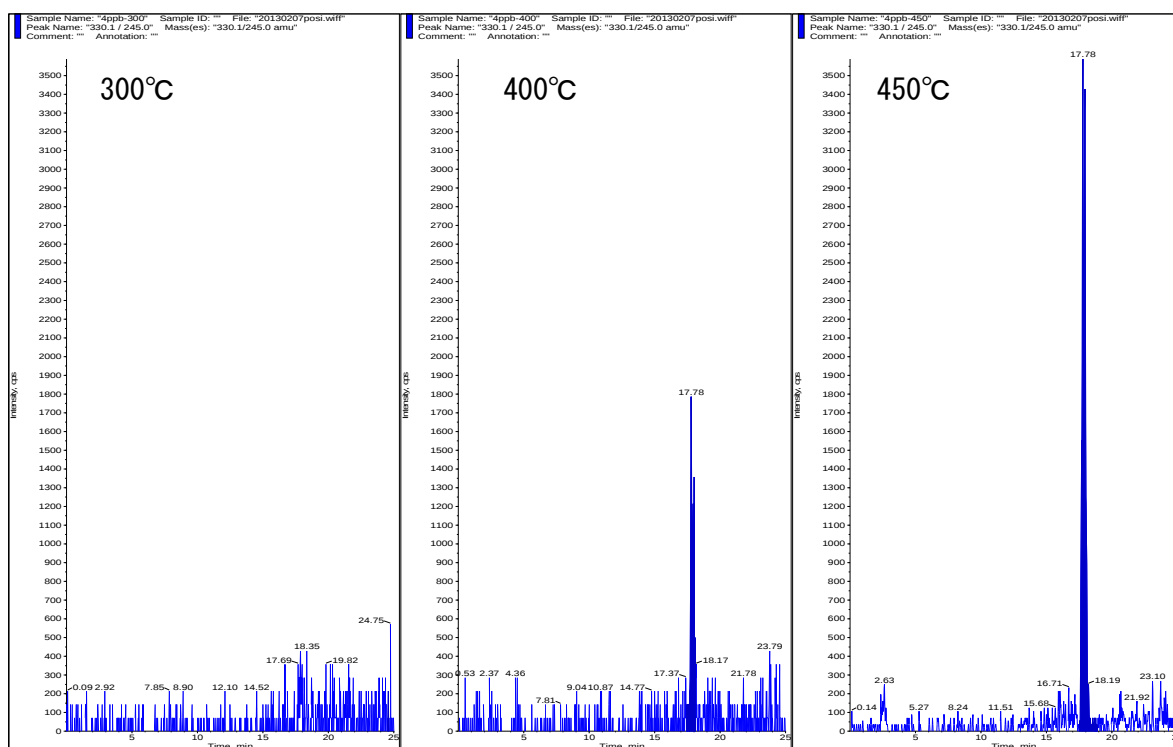
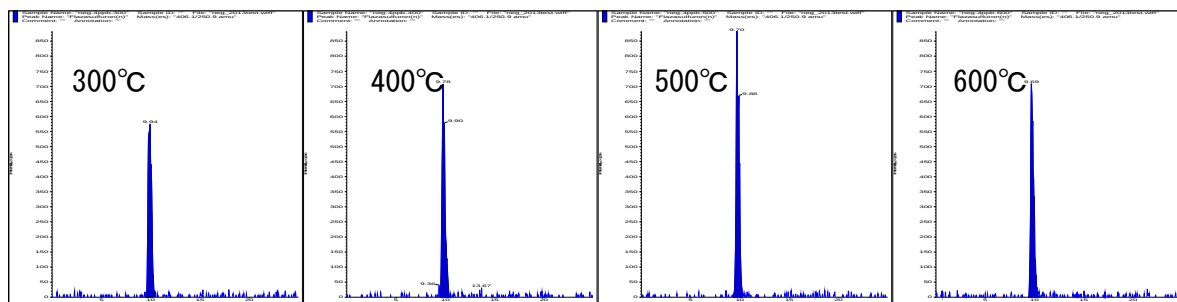
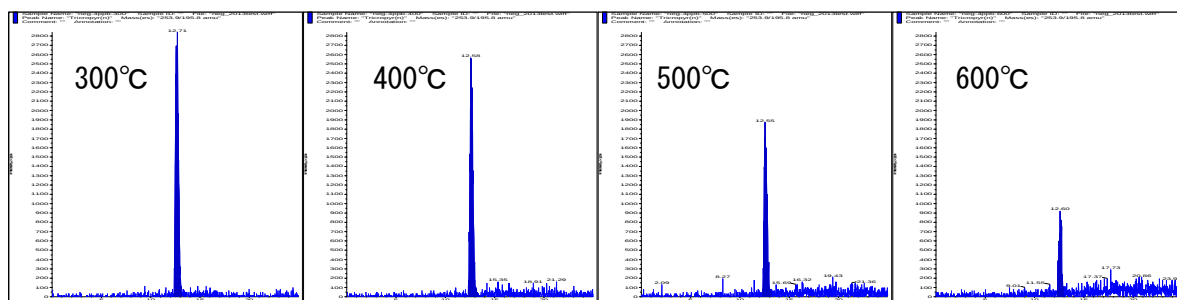


図 1 イプロジオンのクロマトグラム

フラザスルフロン



トリクロピル



ベンスリド

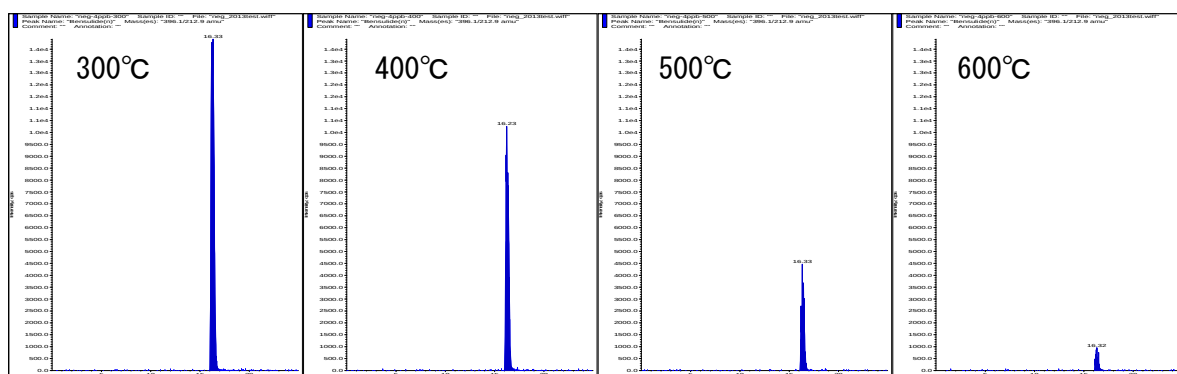


図2 フラザスルフロン，トリクロピル，ベンスリドのクロマトグラム

表4 イオン源のパラメータ

	CUR	GS1	GS2	IS	TEM	CAD
	(psi)	(psi)	(psi)	(V)	(°C)	(-)
Positive	20	80	70	5500	450	5
Negative	40	70	80	-3500	400	5

注：CUR：Curtain Gas GS1：Ion Source Gas1

TEM：Temperature CAD：Collision Gas

GS2：Ion Source Gas2

IS：Ion Spray Voltage

表 5 各成分の装置の下限值
(positive モード)

成分名	標準溶 液濃度 (ppb)	IDL (ppb)	IQL (ppb)	指針値 (ppm)
アセタミプリド	0.1	0.0374	0.0964	1.8
アゾキシストロビン	0.1	0.0269	0.0693	4.7
イソキサチオン	0.2	0.0651	0.1674	0.08
イソプロチオラン	0.1	0.0198	0.0510	2.6
イプロジオン	1	0.1954	0.5027	3
イミダクロプリド	0.4	0.1033	0.2658	1.5
エトキシスルフロロン	0.4	0.1151	0.2962	1
オキサジクロメホン	0.1	0.0205	0.0528	0.24
カフェンストロール	0.2	0.0761	0.1957	0.07
クロチアニジン	0.4	0.0898	0.2310	2.5
シデュロン	0.4	0.0664	0.1709	3
ジフェノコナゾール	0.1	0.0240	0.0618	0.3
シプロコナゾール	0.1	0.0340	0.0874	0.3
シマジン	1	0.1119	0.2878	0.03
シメコナゾール	0.1	0.0386	0.0994	0.22
ダイアジノン	0.2	0.0574	0.1478	0.05
チアメトキサム	0.4	0.1209	0.3110	0.47
チフルザミド	0.4	0.1043	0.2683	0.5
テトラコナゾール	0.4	0.0170	0.0439	0.1
テブコナゾール	0.1	0.0273	0.0702	0.77
テブフェノジド	1	0.0952	0.2449	0.42
テルブカルブ	0.2	0.0360	0.0927	0.2
トリフルミゾール	0.1	0.0182	0.0468	0.5
トリフルミゾール 代謝物	1	0.2372	0.6103	0.5
ピリブチカルブ	0.1	0.0202	0.0519	0.23
フェニトロチオン	0.4	0.1268	0.3264	0.03
ブタミホス	0.1	0.0385	0.0989	0.2
フルトラニル	0.1	0.0234	0.0601	2.3
プロピコナゾール	0.1	0.0166	0.0427	0.5
プロピザミド	0.2	0.0637	0.1639	0.5
ペンシクロン	0.2	0.0367	0.0945	0.4
ペンディメタリン	0.1	0.0227	0.0584	1
ボスカリド	0.4	0.1023	0.2632	1.1
メタラキシル	0.2	0.0448	0.1153	0.58
メプロニル	0.2	0.0100	0.0258	1

注：指針値は平成 25 年 6 月改正前の値である。

表 6 各成分の装置の下限值
(negative モード)

成分名	標準溶 液濃度 (ppb)	IDL (ppb)	IQL (ppb)	指針値 (ppm)
カフェンストロー ル代謝産物	0.1	0.0206	0.0530	0.07
シクロスルファ ムロン	0.2	0.0703	0.1810	0.8
ジチオピル	0.2	0.0667	0.1715	0.095
トリクロピル	1.0	0.1194	0.3073	0.06
ハロスルフロ ンメチル	0.1	0.0260	0.0670	2.6
フラザスルフロ ン	1.0	0.3346	0.8611	0.3
ベンスリド	0.1	0.0297	0.0765	1
メコプロップ	1.0	0.0983	0.2529	0.47

注：指針値は平成 25 年 6 月改正前の値である。

表 7 各成分の分析方法の下限值
(negative モード)

成分名	濃度 (ppb)	MDL (ppb)	MQL (ppb)	指針値 (ppm)
トリフルミゾール	1	0.4732	1.2177	0.5
ペンディメタリン	1	0.2362	0.6079	1

注：指針値は平成 25 年 6 月改正前の値である。