ゴルフ場農薬の分析 —LC—APCI—MS直結システムの試み—

鴈野重威, 石川昌子, 中田豊哉, 高橋利明, 板東智美

日立計測エンジニアリング株式会社

テクノリサーチセンター

(〒312 茨城県勝田市市毛 882)

(平成3年4月19日受理)

Pesticides Analyses in Golf Course — Experimental Application by LC-APCI-MS System —

Shigetake Ganno, Masako Ishikawa, Toyoya Nakada,

Toshiaki Takahashi and Tomomi Bando

Techno Research Laboratory, Hitachi Instrument Engineering Co., Ltd.

(882, Ichige, Katsuta, Ibaraki 312)

[Received April, 19, 1991]

Summary

In May, 1990 Japanese Ministry of Environmental Protection Agency have announced the instruction guide on regulations and measurement methodologies with regard to 21 agrochemicals used in golf course.

It was reported in this paper that some examples of standard samples were analyzed according to these instructions by using gas chromatography (GC) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), then certified each component by refer to the standard data with electron impact ionization (EI) method of mass spectrometry.

Six components, 3 components shown in the instruction guide and 3 more relatively difficult to analyse with gas chromatography, were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) and also certified each component with atmospheric pressure chemical ionization (APCI) mass spectrometry.

Key Words: pesticides Analyses; GC; GC/MS; HPLC; Herbicides.

1. はじめに

ゴルフ場で使用されている農薬を対象として、厚生省は、平成2年5月17日、水道水の水質目標を発表し、その直後の5月24日、環境庁が暫定指導指針を発表した。対象となる農薬は、厚生省と同じ殺虫剤6種、殺菌剤8種、除草剤7種、計21種類である。また、環境庁の指針には、これらの対象農薬について、詳細な前処理方法や測定方法も記述されており、ガスクロマトグラフィー (GC)、ガスクロマトグラフィー—質量分析 (GC/MS) および高速液体クロマトグラフィー (HPLC) によ

ることとなっている^{1, 2)}

本報では、GC法による標準試料の分析例、除草剤5成分のGCおよびGC/MSの分析例について、また、HPLC法による6成分の標準試料と河川水および標準添加した河川水を前処理後分析を試みた結果について報告する。

2. 実験方法

GC: 装置はG-3000形日立ガスクロマトグラフで、カラムは30mのMethyl Phenyl Vinyl Silicone (SPB-5) フェーズドシリカキャピラリカラム (0.53 mmid,

Fig. 1. Gas chromatogram of 5 components in herbicides.

Fig. 2. GC/EI-MS chromatogram of 5 components in herbicides.

HERBICIDES

SAMPLE NO. : 740 SCAN NO. : 367*368-365 TIME(MIN): 6.9

S.I.=0.779

LIB.NO. 67 REF.NO. 122349

1,3,5-TRIAZINE-2,4-DIAMINE, 6-CHLORO-N,N

MW=201 C7 H12 N5 Cl1

S.I.=0.723

LIB.NO. 8618 REF.NO. 122349

1,3,5-TRIAZINE-2,4-DIAMINE, 6-CHLORO-N,N

MW=201 C7 H12 N5 Cl1

S.I.=0.719

LIB.NO. 8617 REF.NO. 122349

1,3,5-TRIAZINE-2,4-DIAMINE, 6-CHLORO-N,N

MW=201 C7 H12 N5 Cl1

S.I.=0.686

LIB.NO. 8619 REF.NO. 122349

1,3,5-TRIAZINE-2,4-DIAMINE, 6-CHLORO-N,N

MW=201 C7 H12 N5 Cl1

Fig. 3. Library search results by MS spectra refer to standard data of simazine.

Fig. 4. HPLC chromatogram of 6 components in pesticides.

Fig. 5. HPLC chromatogram of standard addition method in a river water.

ASULAM <<NEGA>>

SAMPLE NO. : 98 SCAN NO. : 6*8-3 TIME(MIN): 0.3

Fig. 6. APCI negative ion spectrum of asulam.
($M/Z = 229$; Asulam ($M-H$)⁻ ion)

OXINE-COPPER <<POSI>>

SAMPLE NO. : 107 SCAN NO. : 5*8-2 TIME(MIN): 0.3

Fig. 7. APCI positive ion spectrum of oxine copper.
($M/Z = 352$; oxine copper ($M+H$)⁺ ion)

BENSULIDE <<POSI>>

SAMPLE NO. : 105 SCAN NO. : 36*38-33 TIME(MIN): 2.3

Fig. 8. APCI positive ion spectrum of bensulide.
($M/Z = 398$; bensulide ($M+H$)⁺ ion)

膜厚 $1.5 \mu\text{m}$)を用い、キャリアガス (He) 線速度 47cm/sec で、最初 60°C で 1 分間ホールド後 30°C/min で 250°C まで昇温する。検出器は選択性の高い FTD, FPD, ECD を使用した。

標準試料は、和光純薬工業 (株), GL サイエンス (株) から購入したものを所定の溶媒に溶解したものを用いた。

試料の前処理は環境庁水質保全局通知 (平成 2 年 5 月) の方法により、ジクロロメタンで抽出し、硫酸ソーダで脱水後減圧乾固し、ヘキサンに溶解後、けい酸マグネシウムカラムに注入し、アセトンヘキサン混液溶出液を減圧乾固し、アセトン溶液を試料とした。

GC/MS: ガスクロマトグラフィーの条件は、 25m の 5 % Phenyl Methyl Silicone フェーズドシリカキャピラリカラム (0.2mm ID, 膜厚 $0.33 \mu\text{m}$) を装着した G-3000 形日立ガスクロマトグラフを塔載した, M80B 形日立二重収束質量分析計の電子衝撃法 (EI) を用いた。イオン加速電圧 3kV , イオン化電圧 70eV , イオン化空温度 200°C で、マスクロマトグラム, マススペクトルで同定し、データ検索で確認した。

HPLC: 装置は、L-6000 形日立高速液体クロマトグラフで、カラムは内径 6mm , 長さ 15cm に $6 \mu\text{m}$ のオクタデシル基を化学修飾したポリマーゲルを充填 (PH-C18) したものに、アセトニトリルとりん酸緩衝液 pH 3.5 との等量混合液を 1.0ml/min で溶出し、検出器は L-4250 形日立プログラマブル UV-VIS 検出器を用いて、220, 255, 270nm で検出した。また HPLC によるピークの同定確認のために、質量分析法を用いた。

河川水の前処理は、GC 法と同じく採取試料 500ml に食塩 25g を加えた試料をジクロロメタン抽出後、減圧濃縮してアセトニトリルに溶解、再び減圧濃縮したものをアセトニトリルで溶解し 1ml に定容したものを試料とした。

質量分析は、M-1000 形日立 APCI (大気圧化学イオン化)³⁾ QMS (四重極質量分析計) を用いた。インターフェースの噴霧器温度 230°C , コロナ放電圧 $+3\text{kV}$ (正イオン), -3kV (負イオン), 放電電流 $5 \mu\text{A}$, ドリフト電圧 $+130\text{V}$ (正イオン), -130V (負イオン) で、擬分子イオンが得られる条件で分析した。

3. 結果と考察

図 1 に除草剤 5 成分シマジン, プロピザミド, ペンデメタリン, ブタミホス, ナプロバミドのクロマトグラムを、図 2 に GC/MS によるマスクロマトグラムを示した。GC では接近しているブタミホスとナプロバミドも、GC/MS では分離検出することができる。これらの 5 成分それぞれのピークについて、EI 法による GC/MS マススペクトルのデータ検索を行った結果の一例を図 3 に示した。即ち、図 1, 2 の最初のピークについて

NBS データ検索 (三洋出版) による結果で、シマジンであることを確認することができた。

殺菌剤のオキシシン銅, チウラムおよび除草剤中のアシュラムの 3 種は HPLC で分析するよう示されている。しかしながら、殺菌剤中のイプロジオン, 除草剤中のベンスリドは、GC では検出感度が低く、注入時に分解する可能性も考えられる。また、殺菌剤のクロロタロニル (TPN) は GC では ECD でのみ測定可能であるが、線源が汚れやすいので、連続測定に適さないなどの欠点もあり、HPLC で分析を試みた。図 4 にそのクロマトグラムを示したが、これら 6 成分を約 30 分で分析することができた。なお、分析スタートから 6.2 分 (アシュラム) は 272nm , 9.0 分まで (オキシシン銅) を 255nm で、以後 35 分までを 220nm になるように、予め波長をプログラムして検出記録した。

図 5 に、河川水の分析例を示した。純水および河川水 500ml に食塩を加え、ジクロロメタン抽出液を濃縮した後、アセトニトリル 1ml に溶解した試料 $10 \mu\text{l}$ について分析したもので、標準添加は、河川水に標準試料を 60ppb のチウラム, 20ppb のイプロジオン, 100ppb のベンスリド, 40ppb のクロロタロニル夫々の濃度になるように添加した。図 5 に示した河川水 (標準添加), 河川水, Blank (超純水) は夫々上記の前処理を施したもののについて分析したものである。この結果、河川水中のイプロジオン濃度は 0.6ppb に相当する。

図 6 ~ 8 は、HPLC で分析した標準試料の APCI 法によるマススペクトルの一例を示した。これは、ソフトなイオン化によって不安定な化合物も安定にイオン化できるので、分子イオンを感度良く検出することができる。ここでは分子量情報が得られるような条件で測定を行った。また構造情報が必要な場合には、ドリフト電圧を変化させることによって、分子イオンを強調したり、フラグメントイオンを強調したりすることができる。図 6 はアシュラム分子の $(\text{M}-\text{H})^-$ 負イオン ($\text{M}/\text{Z}=229$) を、図 7 はオキシシン銅の正イオン $(\text{M}+\text{H})^+$ ($\text{M}/\text{Z}=398$) など、擬ベンスリドの正イオン $(\text{M}+\text{H})^+$ ($\text{M}/\text{Z}=398$) など、擬分子イオンのマススペクトル例を示した。これによって先の GC の結果と同じく、HPLC についても、夫々のピーク成分を確認することができた。

これらのデータは、LC と MS を直結した測定実験は行っていないが、LC/APCI-MS 直結システムでは良好なデータが得られることから、今後は溶離液組成を検討することによって、LC/MS 直結システムでの効率の良い分析法を開発する予定である。

4. 要 旨

ゴルフ場で使用されている農薬を対象として、殺虫剤 6 種、殺菌剤 8 種、除草剤 7 種、計 21 種類の規制とそれらの測定方法について、環境庁の指導指針が平成 2 年 5 月に発表された。これらの方法に従って、夫々標準試料について、ガスクロマトグラフィー (GC) およびガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) を試み、夫々のピーク成分について、電子衝撃イオン化 (EI) 質量分析法のデータ検索で確認した。また高速液体クロマトグラフィー (HPLC) では、3 種類のほか、GC では比較的 analysis の困難な 3 成分を加えた 6 成分について分析を試み、夫々のピーク成分について、大気圧化学イオン化 (APCI) 質量分析法で確認した。

参考文献

- 1) 酒井馨：分析機器の多角的活用法。環境と測定技術，vol 17, No.10, 24 - 36 (1990)。
- 2) ゴルフ場使用農薬に関する資料。第 1 回環境化学研究講演会予稿集，環境化学研究会，40 - 92 (1991)。
- 3) M. Sakairi and H. Kambara: Characteristics of a Liquid Chromatograph/Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometer. Anal. Chem., 60, 774-780 (1988)