

HPLCによるゴルフ場農薬の分析

Analysis of Pesticides in Golf Courses by HPLC Method

古川 恵美
Emi FURUKAWA

久保 正弘
Masahiro KUBO

藤田 久雄
Hisao FUJITA

アシュラム、フラザスルフロン、トリフルミゾールの3種のゴルフ場農薬について、水質、土壌の両試料からの同時抽出を検討した。水質試料からの抽出については、低濃度(0.004 mg/l)における同時抽出を試み、フラザスルフロン、トリフルミゾールの2種については良好な結果が得られたが、アシュラムについてはやや回収率が低かった。しかし、アシュラムについては、同じ条件下における指針値レベルでの添加回収では、回収率が9割前後とかなり良好な結果は得ている。土壌試料からの抽出については、添加濃度1mg/kgで同時抽出を行い、回収率が3種とも8割を超える良好な結果を得た。

はじめに

環境問題の1つとして、近年、ゴルフ場農薬の問題は大いにクローズアップされている。しかし、これらゴルフ場農薬の分析方法は、環境庁、厚生省から指針値¹⁾あるいは水質目標値²⁾として示されているものについては、分析法が提示されているものの、それらについても抽出法などに問題のある物質もいくつかある。また、分析法の提示のないもの、あるいは新規の農薬などについては、分析法を検討しながら調査を行う必要がある。環境汚染の状況を正確に把握するためにも、これらの分析方法の開発は急がれるところである³⁾。本県の場合、ゴルフ場での使用実態に合わせて調査物質を選定しており、今回はこの中から、HPLCを用いて測定を行うアシュラム¹⁾、²⁾、⁴⁾、⁸⁾、フラザスルフロン⁶⁾、⁷⁾、トリフルミゾール¹⁾、²⁾、³⁾ 3種について同時分析を検討してみた。また、今回は水質試料だけでなく、土壌残留性調査のために土壌試料についても検討を試みたので報告する。

1. 試薬：メタノール、酢酸エチル、アセトニトリル、アセトン、無水硫酸ナトリウム……和光純薬工業㈱・残留農薬試験用

塩酸、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウム、酢酸……和光純薬工業㈱・特級

2. 標準品：アシュラム、トリフルミゾール……和光純薬工業㈱・農薬標準品

フラザスルフロン(シバゲン)⁷⁾……製造元(石原産業㈱)より入手

3. 分析手順

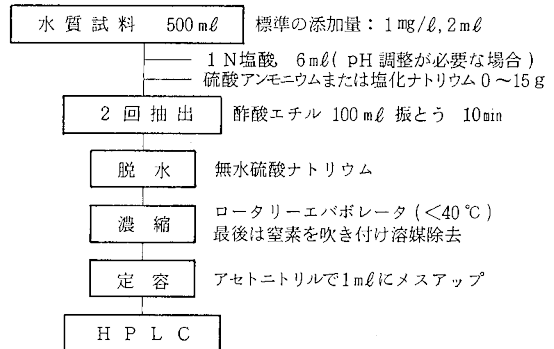


図1 フローシート(水質)

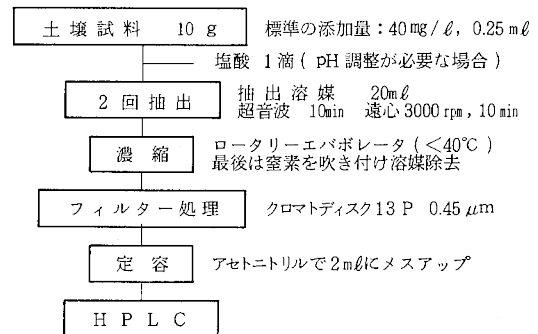


図2 フローシート(土壌)

【HPLC測定条件】

●アシュラムの測定条件

装置：HITACHI 655A-11
 波長：270nm(UV)
 カラム：Inertsil ODS-2
 (φ4.6×25mm)

カラム温度：40°C

溶離液：水/アセトニトリル/酢酸⁶⁾
 (800/200/2)

流速：1.0ml/min

注入量：10μl

●フラザスルフロンの、トリフルミゾールの測定条件

装置：HITACHI L-6200
 波長：242nm(UV)

カラム：Wakosil II-5C18-100
 (φ4.6×150mm)

カラム温度：40°C

溶離液：水/アセトニトリル/酢酸⁶⁾
 (450/550/2)

流速：1.0ml/min

注入量：10μl

考察及び結果

1. 水質試料

アシュラム、フラザスルフロンの、トリフルミゾールの各標準物質の混合アセトニトリル溶液を、試料濃度として0.004 mg/l となるように河川水に添加し、図1に示すフローシートに従い分析を行った。まず予備実験として、抽出時pH^{1), 2), 4), 6)}の回収への影響、及び、一般に塩析用として用いられている硫酸アンモニウムまたは塩化ナトリウムの添加による回収への影響を調べた。結果を表1に示す。アシュラムは、pH調整なしではほとんど回収することができず、また、フラザスルフロンについても硫酸アンモニウムを抽出時に添加すればpH調整なしでも7割を超える回収率が得られる。全体的に見るとpHの調整を行った方が良好な結果が得られた。トリ

表1 水質試料の予備実験の結果

抽出時の条件		回収率 (%)		
		アシュラム	フラザスルフロン	トリフルミゾール
pH	添加物	1 2平均	1 2平均	1 2平均
	なし	<5 <5 <5	11 17 14	78 77 78
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10%	<5 <5 <5	73 80 77	80 73 77
調整なし	NaCl 10%	<5 <5 <5	17 17 17	61 68 65
	なし	28 33 31	83 76 80	48 50 49
	(NH ₄) ₂ SO ₄ 10%	49 39 44	85 63 74	61 64 63
pH2	NaCl 10%	36 33 35	68 84 76	70 36 53

フルミゾールについては、pH調整を行わない方が回収率が良いが、pH調整を行ってもある程度の回収率が得られるので、今回はpHを2に調整して同時抽出を行うことにした。

ここで、アシュラムについて、添加濃度が0.5 mg/lと高濃度ではあるが、抽出時の硫酸アンモニウムの添加量の増加に伴う回収への影響を調べた結果を図3に示す。

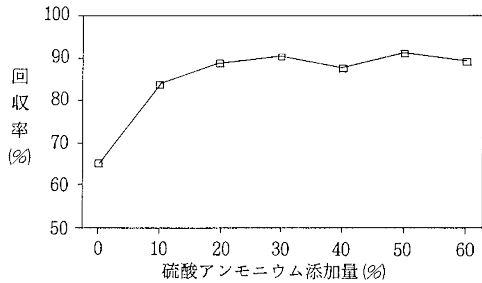


図3 硫酸アンモニウム添加量の増加に伴う回収率の変化

グラフを見ると、抽出時の硫酸アンモニウムの濃度が20%を超えるあたりから、回収率が9割前後と高回収率が得られた。そこで今回はこのデータをもとに、硫酸アンモニウムの添加量として水質濃度30%を選択し、塩化ナトリウムについても同様に実験を行うことにした。

抽出時のpHを2に調整し、硫酸アンモニウムまたは塩化ナトリウムを水質濃度で30%添加し、河川水からの酢酸エチルによる同時抽出を行った結果を表2に示す。

表2 水質からの同時抽出の結果 (単位: %)

抽出時の条件	標準物質名	回収率	CV (n=3)
pH2 (NH ₄) ₂ SO ₄ 30%	アシュラム	53	2.2
	フラザスルフロン	82	4.3
	トリフルミゾール	75	4.2
pH2 NaCl 30%	アシュラム	43	16.0
	フラザスルフロン	76	2.7
	トリフルミゾール	95	3.8

以上の結果より、硫酸アンモニウム、塩化ナトリウムのどちらの添加においてもフラザスルフロン及びトリフルミゾールは7割を超える回収率を得ており、また、低濃度におけるアシュラムの回収率は5割程度に留まったものの、同じ条件下(pH2, 硫酸アンモニウム30%における添加濃度0.5 mg/l)での回収実験では9割の回収率を得ていることから、上記の条件である程度、同時抽出は可能と思われる。しかし、低濃度におけるアシュラムの回収率は良好とは言えないものの、指針値、目標値レベルからみれば、十分実用には耐えるものと考えている。

なお、今回抽出溶媒として酢酸エチルを使用したのはアシュラムの回収に最も適しているからであるが、フラ

表3 土壌試料の予備実験（抽出溶媒別）の結果

土壌の条件		回収率 (%)											
		アシュラム				フラザスルフロロン				トリフルミゾール			
使用層	pH	MeOH	Ac	Ac OEt	CN	MeOH	Ac	Ac OEt	CN	MeOH	Ac	Ac OEt	CN
5 cm ~ 10 cm	5.3	90	98	67	89	78	94	94	97	80	80	65	75
10cm ~ 15cm	5.8	76	96	64	80	61	85	102	84	58	60	57	56
15cm ~ 20cm	5.8	97	96	75	87	45	78	96	59	98	88	90	56
平均		88	97	69	88	61	85	97	76	79	76	71	67

注) MeOH:メタノール Ac:アセトン AcOEt:酢酸エチル CN:アセトニトリル

表4 土壌試料の予備実験（pH調整）の結果

(単位:%)

	無添加	1 N	3 N	6 N	備考		
					塩酸の規定度	添加前のpH	添加後のpH
アシュラム	96	92	77	46	1 N	6.0	3.9
フラザスルフロロン	78	82	88	67	3 N	5.9	2.7
トリフルミゾール	95	89	73	40	6 N	5.9	2.1

ザスルフロロンに関しては、別の実験でジクロロメタンの方が回収率が多少良いという結果も得ている。

2. 土壌試料

水質試料と同様の3種の標準物質を、試料濃度として1 mg/kgとなるようにゴルフ場で採取した土壌（花崗岩土壌）に添加し、図2に示すフローシートに従い分析を行った。まず、予備実験の第一段階として、抽出溶媒による回収率への差を調べた。結果を表3に示す。これによると、全体的にアセトンによる抽出が良いので、以後、抽出溶媒にはアセトンを用いることとした。

次に、予備実験の第二段階として、pH⁽⁵⁾による影響を調べた。pH調整は、抽出時に1 N, 3 N, 6 Nの塩酸をそれぞれ1滴ずつ添加して行った。結果を表4に示す。これより、土壌についてはpH調整を行わないことにした。

以上の2つの予備実験の結果から、pH調整を行わず、標準物質を添加した土壌（5 cm~30cmの層の土壌を混合したもの）に直接アセトンを加え抽出を行った結果を表5に示す。各物質とも回収率8割を超え、この分析方法で同時抽出が可能と思われる。

表5 土壌からの同時抽出の結果

(単位:%)

標準物質	回収率	CV(n=9)
アシュラム	89	8.1
フラザスルフロロン	82	6.5
トリフルミゾール	89	6.7

3. HPLC

HPLC測定については、今回アシュラムだけ別系統で行ったが、土壌試料については、他の2種の農薬と同様の溶離液及びカラムで、波長を270 nmに設定することによっても、ほとんど妨害ピークもなく測定することができる。しかし保持時間が短いため、水質試料につい

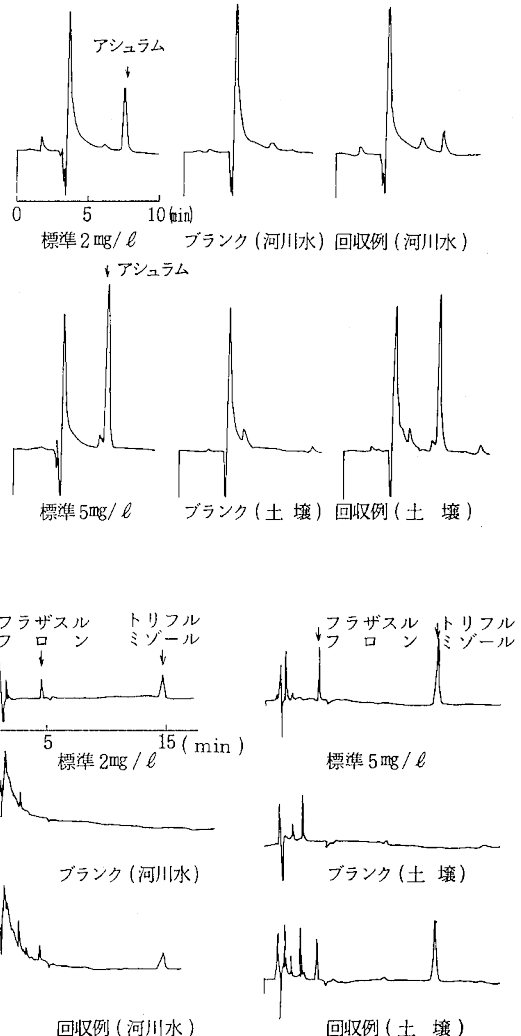


図4 HPLCチャート

では妨害ピークの影響を受け、測定することができない。このため今回は、両試料ともアシュラムについては別系統で測定を行うこととした。チャートを図4に示す。

なお、アシュラムについては、同組成の溶離液を用いても、測定日によりリテンションタイムが異なる場合があった。

ま と め

HPLCを用いて測定を行う3種の農薬、アシュラム、フラザスルフロンの同時抽出を試みた。その結果、水質試料における低濃度でのアシュラムの回収率は低かったが、水質、土壌の両試料共に実用上同時抽出は可能であった。今後は、低濃度でのアシュラムの回収率の向上、及びHPLCによる3物質の同時測定などについて更に検討を行い、より正確に、より簡便な分析方法を検討したいと考えている。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局、環水土第77号：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（1990）。
- 2) 厚生省生活衛生局水道環境部、衛水第152号：ゴルフ場農薬に係る水道水の安全対策について（1990）。
- 3) ソフトサイエンス社：増補版、残留農薬分析法，164（1987）。
- 4) ソフトサイエンス社：増補版、残留農薬分析法，211（1987）。
- 5) 養賢堂：土壌養分分析法，29（1978）。
- 6) 石原産業株式会社中央研究所：フラザスルフロンの水中分析法（1990）。
- 7) 大山利隆：農薬時報，臨時増刊，25（1991）。
- 8) 月岡 忠，小沢透明，武田洋一，他：第25回水質汚濁学会講演集，510（1991）。
- 9) 奥村為男，今村 清：水質汚濁研究，14，2，109（1991）。