

GC/MSによるゴルフ場追加農薬の分析

Analysis of Pesticides at Golf Courses using GC/MS

平成2年厚生省、環境庁からゴルフ場使用農薬に関し、項目、基準値、試験法が制定され、その後上水、環境水、排水等の基準が強化されました。

当時環境庁から示されたゴルフ場使用農薬の測定法はGC等を用いる個別分析でした。しかし平成9年4月に農薬が追加され、試験法もGC/MSによる一括分析法が示されています。(一部HPLCで行うものもあります)

ここでは追加された農薬であるアセフェート、メタラ

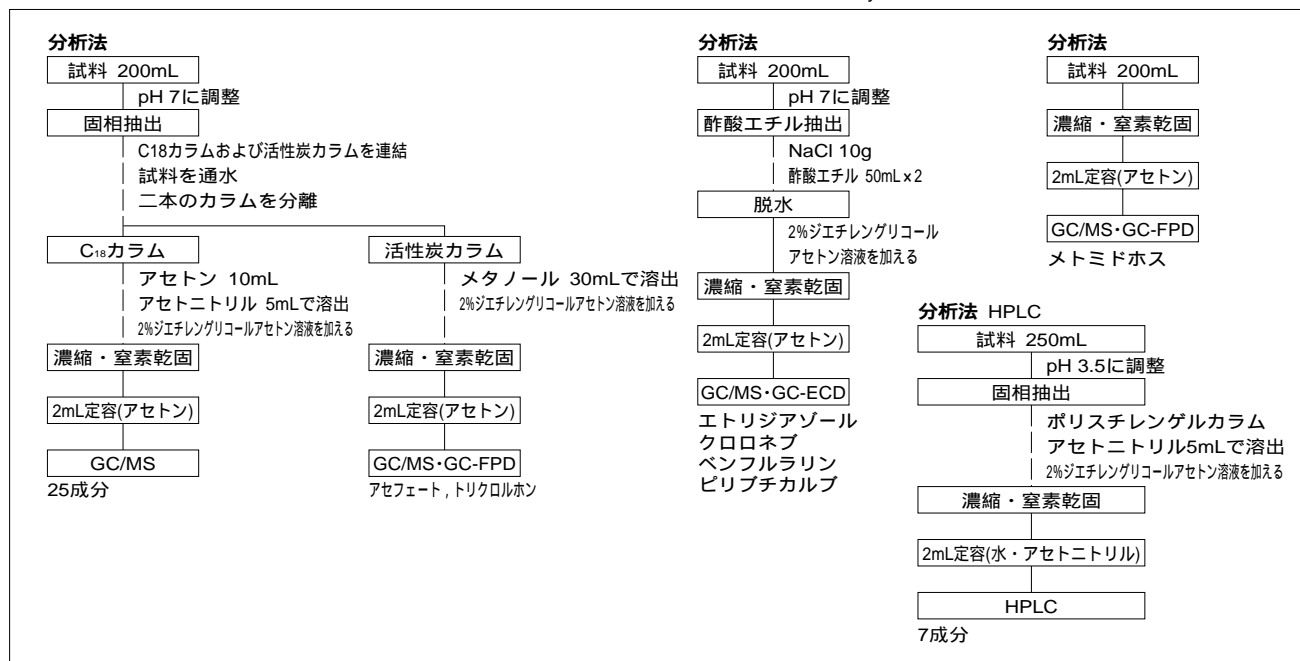
キシル、ジチオピル、ピリプチカルブを中心にGC/MSで測定した例をご紹介します。

Table 1に項目、指針値、測定法を、Table 2に一括分析法のフローチャートを示します。農薬の測定では化合物の物性が異なり一括分析法といえども、いくつかのパターンとなります。ここでは案に従い、3つに分けた測定データを示します。

Table 1 ゴルフ場使用農薬に係る暫定指導指針：改訂（平成9年4月24日 環境庁）
Temporary Guideline for Golf Course Pesticides (Revised in April 24, 1997 by The Environmental Agency)

	農薬名		指針値(mg/L)	一括分析	個別分析		農薬名		指針値(mg/L)	一括分析	個別分析
	I	II III IV									
殺虫剤	アセフェート(追加成分)	0.8	II	GC/MS,GC-FPD	除草剤	ベンシクロン	0.4	I	GC-FTD		
	イソキサチオン	0.08	I	GC-FTD		メタラキシル(追加成分)	0.5	I	GC/MS,GC-FPD,FTD		
	イソフェンホス	0.01	I	GC-FTD		メブロニル	1	I	GC-FTD		
	クロルピリホス	0.04	I	GC-FTD		アシュラム	2	HPLC	GC-FTD		
	ダイアジノン	0.05	I	GC-FPD		ジチオピル(追加成分)	0.08	I	GC/MS,GC-FTD,FPD,ECD		
	トリクロロホン(DEP)	0.3	II	GC-FPD		シマジン(CAT)	0.03	I	GC-FTD		
	ピリダフェンチオン	0.02	I	GC-FPD		テルブカルブ(MBPMC)	0.2	I	GC-FTD		
	フェントロチオン(MEP)	0.03	I	GC-FPD		トリクロピル	0.06	HPLC	GC/MS,HPLC-UV		
	イソプロチオラン	0.4	I	GC-ECD		ナプロバゾ	0.3	I	GC-FTD		
	イプロジオン	3	I	GC-FTD		ピリプチカルブ(追加成分)	0.2	III	GC/MS,GC-FTD,FPD		
殺菌剤	エトリアゾール(エクロメゾール)	0.04	III	GC-ECD	除草剤	ブタミホス	0.04	I	GC-FPD		
	オキシキン銅(有機銅)	0.4	HPLC	HPLC-RF	ブロピザゾ	0.08	I	GC-ECD			
	キャプタン	3	I	GC-ECD	ベンスリド(SAP)	1	I	GC-FTD			
	クロロタロニル(TPN)	0.4	I	GC-ECD	ベンディメタリン	0.5	I	GC-FTD			
	クロロネブ	0.5	III	GC-ECD	ペンフルラリン(ベスロジン)	0.8	III	GC-ECD			
	チウラム(チラム)	0.06	HPLC	HPLC-UV	メコプロップ(MCPP)	0.05	HPLC	GC-ECD			
	トリクロホスメチル	0.8	I	GC-FPD	メチルダイムロン	0.3	I	GC-FTD			
	フルトラニル	2	I	GC-FTD	トリクロピル酸トリクロピルホキシエチル			GC/MS,HPLC-UV			

Table 2 一括分析法のフローチャート案
Flowchart Scheme of Simultaneous Analysis



分析法

Analysis Method I

Table 1中の分析法 I に記載されている成分とオキシソ
ン体計28成分のTICクロマトグラムをFig.1に、分析条件、ピー
ク番号をTable 3に示します。追加成分であるメタラキシ

ル、ジチオピル、トリクロピルプトオキシエチル、オキ
ソソンのマスペクトルをFig.2に示します。10ppbの
SIMクロマトグラムをFig.3に示します。

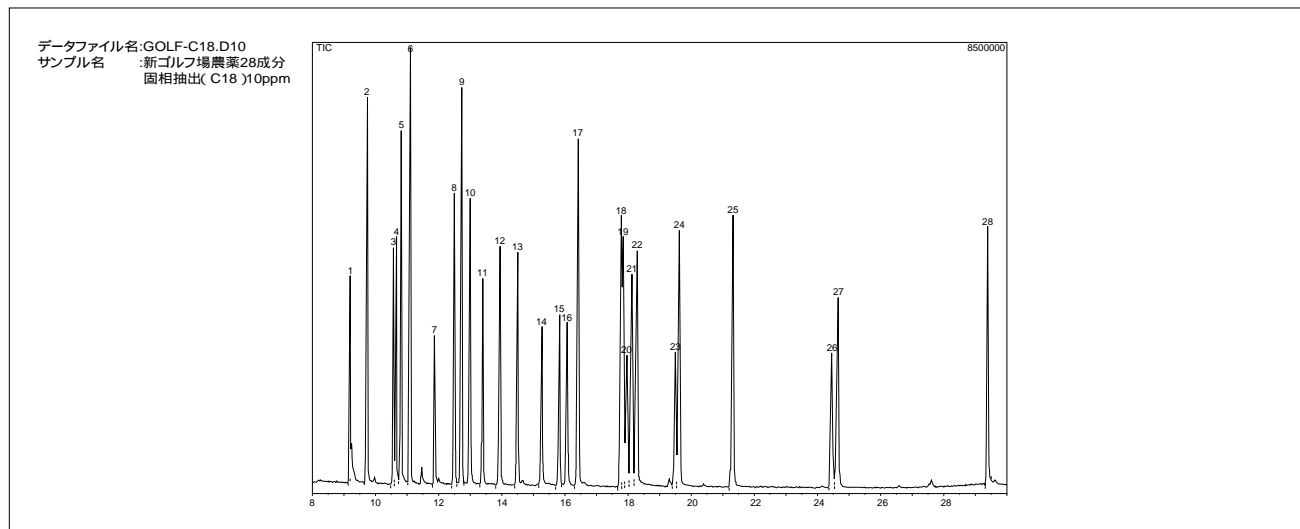


Fig.1 農薬のTICクロマトグラム (分析法 I)
TIC of Pesticides (Analysis Method I)

Table 3 分析条件
Analytical Conditions

分析装置 GCMS-QP5050A	キャリアガス : He 40kPa(2分)2kPa/分-80kPa(16分)
GC	注入法 : スプリットレス注入法(サンプル時間:2分)
カラム : DB-1 30m x 0.32mm I.D. df=0.25µm	MS
カラム温度 : 70 (2分)20 /分-150 -3 /分-210 -10 /分-300 (5分)	インターフェース温度 : 280
酸化室温度 : 270	スキャンレンジ : m/z 35-400

ピーク番号	成分名	SIM (m/z)	ピーク番号	成分名	SIM (m/z)
1	ベンシクロン	180,109	15	ベンディメタリン	252,162
2	シマジン (CAT)	201,186	16	メチルダイムロン	107,119
3	ダイアジノンオキシソソ体	273,137	17	イソフェンホス	213,255
4	クロロタロニル (TPN)	266,264	18	イソプロチオラン	290,162
5	プロピザミド	173,273	19	ナプロバミド	271,128
6	ダイアジノン	304,179	20	ブタミホス	286,200
7	MEPオキシソソ体	244,109	21	イソキサチオンオキシソソ体	105,161,254
8	トリクロホスメチル	265,267	22	フルトラニル	323,173
9	デルブカルブ (MBPMC)	220,205	23	イソキサチオン	105,177,313
10	メタラキシル (追加成分)	206,160	24	トリクロピルプトキシエチル	210,212,182
11	フェニトロチオン (MEP)	277,260	25	メプロニル	119,269
12	ジチオピル (追加成分)	354,306	26	ピリダフェンチオン	340,199
13	クロルピリホス	314,197	27	イプロジオン	314,316
14	キャプタン	79,107,119	28	ペンシリド (SAP)	215,131

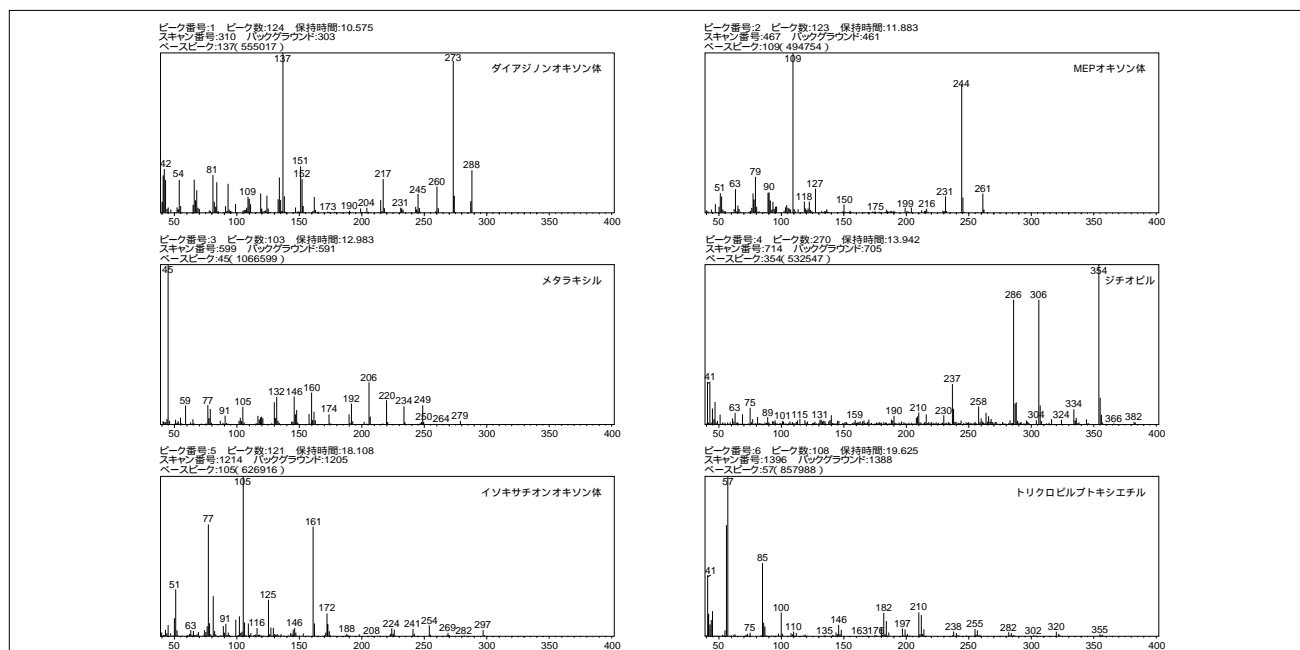


Fig.2 農薬のマスペクトル
Mass Spectra of Pesticides

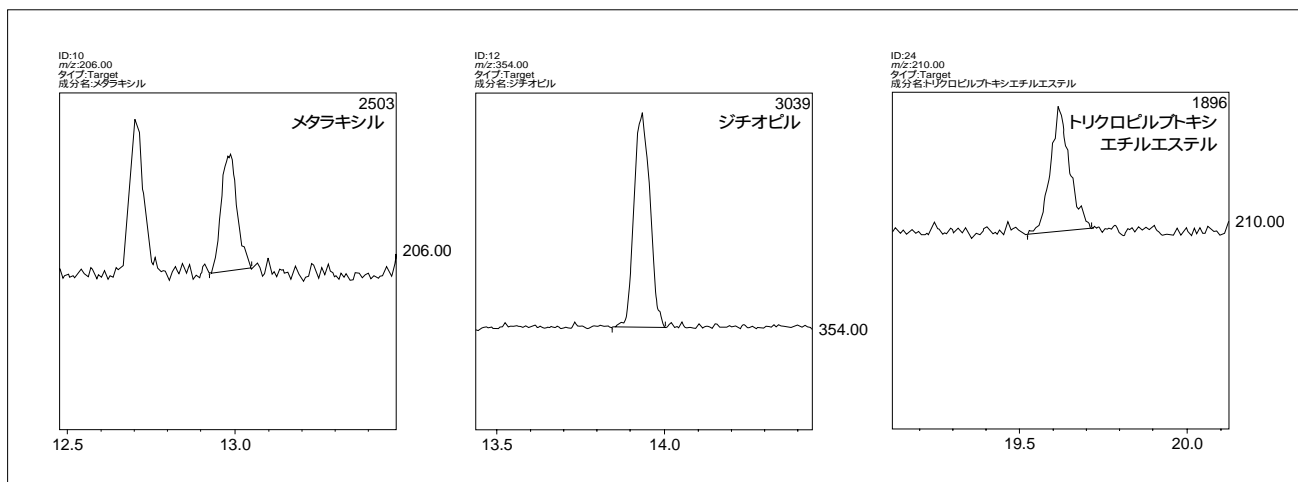


Fig.3 SIMクロマトグラム (10ppb)
SIM Chromatograms (10ppb)

分析法

Analysis Method II

Table1中の分析法IIに記載されている成分のTICクロマトグラムをFig.4に、分析条件、ピーク番号をTable 4に示します。追加成分であるピリプチカルブのマススペク

トルをFig.5に示します。10ppbのSIMクロマトグラムをFig.6に示します。

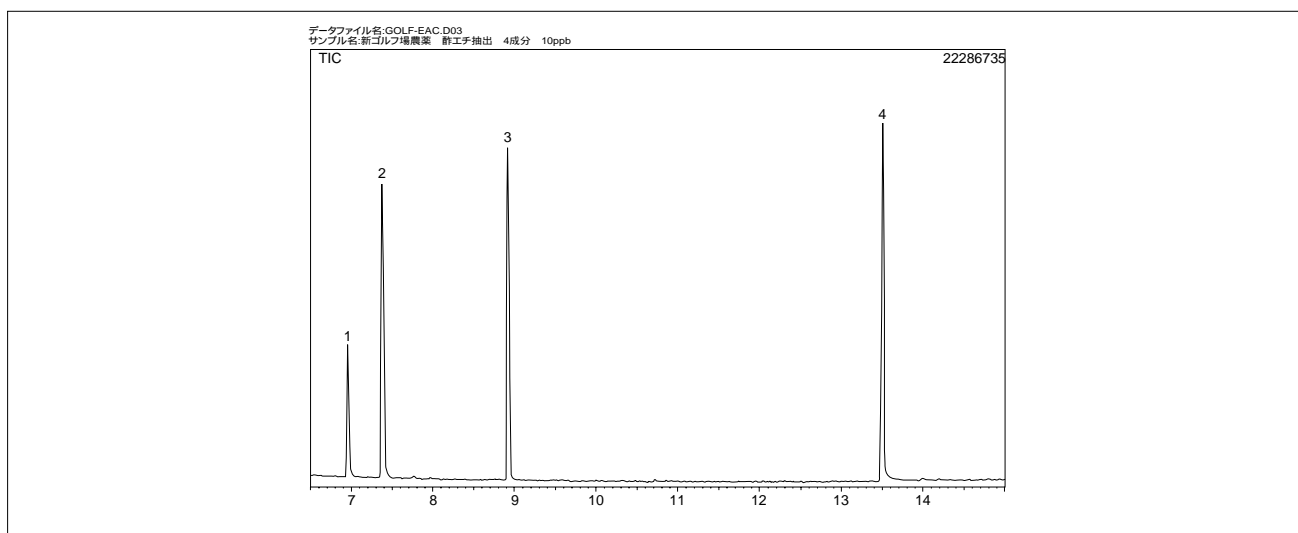


Fig.4 農薬のTICクロマトグラム (分析法II)
TIC of Pesticides (Analysis Method II)

Table 4 分析条件
Analytical Conditions

分析装置 GCMS-QP5050A

GC

カラム : DB-1 30m × 0.32mm I.D. df=0.25μm
カラム温度 : 70 (2分)20 /分-100 -15 /分-300 (5分)
気化室温度 : 270
キャリアガス : He 40kPa(2分)3kPa/分-80kPa(6分)
注入法 : スプリットレス注入法(サンプリング時間:2分)

MS

インターフェース温度 : 280
スキャンレンジ : m/z 35-400

ピーク番号	成分名	SIM(m/z)
1	エクロメゾール	211,183,213
2	クロロネブ	191,193,206
3	ベンフルラリン	292,264,335
4	ピリプチカルブ	108,165,181

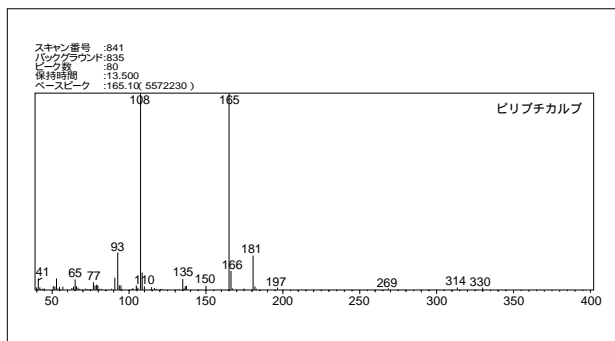


Fig.5 ピリブチカルブのマススペクトル
Mass Spectrum of Pyributicarb

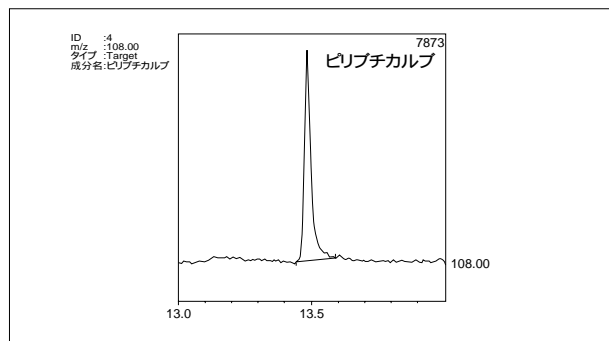


Fig.6 SIMクロマトグラム (10ppb)
SIM Chromatogram (10ppb)

分析法 (別抽出法)

Analysis Method I (Separate Extraction)

アセフェート、トリクロロホン (DEP) のTICクロマトグラムをFig.7に、分析条件をTable 5に示します。DEPは注入口温度が高いと分解するため、低い温度で測定するか、オンカラム注入法が必要です。ここではDEPも測定することを前提に低い注入口温度で分析しました。この条件ではアセフェートの感度が悪くなってしまいます。Fig.8にマススペクトル、Fig.9に500ppbのSIMクロマトグラムを示します。

Table 5 分析条件
Analytical Conditions

分析装置 GCMS-QP5050A		
GC		
カラム	DB-1 30m × 0.32mm I.D. df=0.25μm	
カラム温度	100 (4分) 7 /分-150 -15 /分 -280 (3分)	
気化室温度	70 (0.5分) 100 /分-300 (22分)	
キャリアガス	He 50kPa (圧力制御)	
注入法	オンカラム注入法	
MS		
インターフェース温度	230	
スキャンレンジ	m/z 35-400,	

ピーク番号	成分名	SIM (m/z)
1	アセフェート	136,94,183
2	トリクロロホン (DEP)	79,109,145

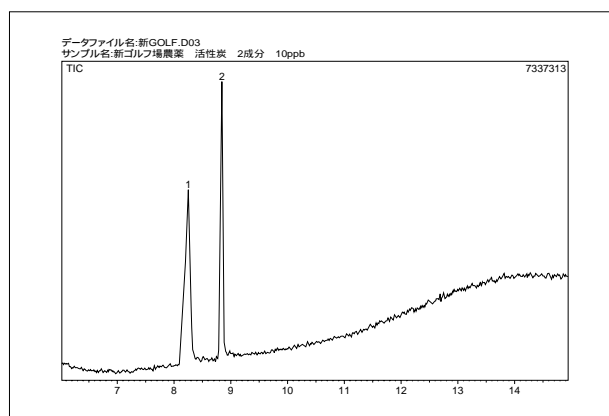


Fig.7 農薬のTICクロマトグラム (分析法 I 別抽出法)
TIC of Pesticides (Analysis Method I Separate Extraction)

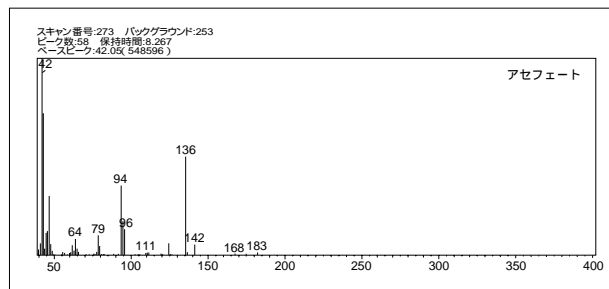


Fig.8 アセフェートのマススペクトル
Mass Spectrum of Acephate

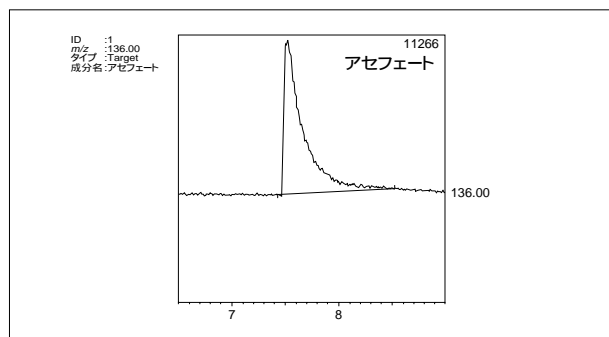


Fig.9 SIMクロマトグラム (500ppb)
SIM Chromatogram (500ppb)

初版発行：1999年10月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

● 0120-131691 (携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号 (075) 813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。