

LC-MSによる農薬の遅延係数測定法の検討

広島大学工学部 学生会員 ○河島 宏典

広島大学工学部 正会員 山口登志子

広島大学工学部 正会員 福島 武彦

1. はじめに

現在、我々の身の回りには様々な環境問題が存在するが、その一つに農薬による環境汚染がある。農地やゴルフ場などに使用される農薬は量が多いため、雨によって土壤に浸透し、土壤汚染や地下水汚染を引き起こす可能性が大きい。そのメカニズムを解明するためには、農薬の土壤内での物理的移動性を把握することが重要である。

農薬の土壤内での物理的移動性を調べる方法として、HPLC マイクロカラム法¹⁾が山口らによって提案されている。HPLC マイクロカラム法は、HPLC（高速液体クロマトグラフ）に土壤カラムを装着することにより、農薬の遅延特性をバッチ式試験や大型カラム実験に比べて、迅速かつ簡便に測定できる。また使用する土壤と化学物質もごく少量ですむ利点がある。

そこで、本研究では、このHPLC マイクロカラム法をLC-MSに適用し、農薬の遅延を測定する方法を検討した。HPLC マイクロカラム法に比べLC-MSを使用することの利点は、

- 1) 個々の物質の分子量を検出するため、HPLCでは重なっているピークでも同定することができる。
- 2) HPLCでは検出器によって測定できる物質とできない物質があるが、MSを使用すると、分子量さえわかっているならば検出することができる。

一方、LC-MSでは、塩を含む溶液は移動相として適切でない、UV検出器と比べて感度が低いなどの問題はあるが、本研究では、上述のような利点をもつLC-MSによるマイクロカラム法を用いて、農薬の遅延係数測定が可能であるかを検討する。

2. 理論

均質土壤内における一次元物質移動を表す（吸着項を含む）移流分散方程式は一般に次式で表される。

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_0 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

ここに、 $C(x, t)$ ；溶質濃度、 R ；遅延係数、 D_0 ；分散係数、 u_0 ；間隙内平均流速、 x ；土壤内距離、 t ；時間である。

さらに、式(1)は次のように表せる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

ここに、

$$u = \frac{u_0}{R}, \quad D = \frac{D_0}{R} \quad (3)$$

である。 u, D はそれぞれ、対象とする物質（遅延係数 R ）の間隙内流速、分散係数である。

ここで、溶質を瞬間的に供給する（インパルス供給）という境界条件のもとで基礎方程式を解くと、その解から次のような関係式が得られる。

$$\frac{R_a}{t_a} = \frac{R_b}{t_b} \quad (4)$$

ここで、 R_a, R_b はそれぞれ、物質 a, b の遅延係数、 t_a, t_b はそれぞれの物質が下流端に達する時間（ピーク時間）である。

したがって、基準となる物質の遅延係数が既知であれば、ある物質のピークの時間 t_a, t_b を実測する事によって対象とする物質の遅延係数を決定することができ、間隙内平均流速、分散係数も求めることができる。

3. 実験方法

実験装置の概略図をFig.1に示す。カラムは長さ150mm、内径4.6mmのSTR ODS-IIを用いた。移動相は水：アセトニトリル＝1：1＋酢酸0.1%を用い、農薬（濃度）として、アシュラム（10mg/l）、シマジン（5mg/l）を用いた。（Table1参照）

また、土壤カラムは長さ250mm、内径10mmのステンレスカラムに土（砂質ローム土）を詰めたも

のを用いた。(間隙率: 41%)

実験の流れは以下のとおりである。

- ① HPLC に ODS カラム, 土壌カラムをつけて農薬を測定する。
- ② LC-MS に ODS カラムをつけて農薬を測定する。
- ③ 農薬の濃度を変えて, 測定する。
- ④ LC-MS に土壌カラムをつけて農薬を測定する。

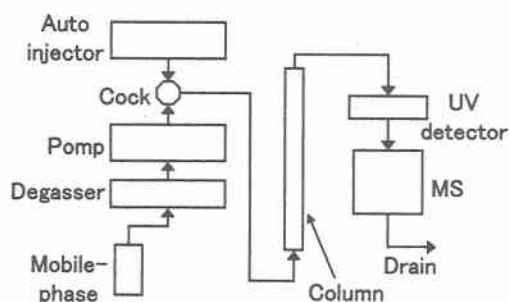


Fig.1 Analytical equipment.

Table1 Pesticide characteristics.

pesticide	groupe	molecular weight	molecular formula
asulam	herbicide	252	C ₇ H ₁₂ CLN ₅
simazine	herbicide	202	C ₈ H ₁₀ N ₂ NAO ₄ S

4. 結果

LC-MS で測定する前に, まず HPLC に ODS カラム, 土壌カラムを付け, 0.005M の CaSO₄ 溶液を移動相に用いてアシュラム, シマジンの測定を行ったところ, それぞれのピークが確認された。

次に, LC-MS に ODS カラムを付け, アシュラム, シマジンの測定を行った。LC-MS では塩を含む移動相を使用しない方がよいので, 始めに水: アセト

ニトリル = 1 : 1 + 酢酸 0.1% の溶液を移動相として, 測定を行った。結果を Fig.2 に示す。7~10 分のところに上下するピークが存在するが, これは, 水に溶かしてあるサンプルが, 有機溶媒を含んでいる移動相に干渉したためと思われる。農薬のピークを見るかぎり, 影響はないと思われる。Fig. の上段が UV 検出器, 下段が MS の検出結果である。

Fig.2 はアシュラムとシマジンの混合溶液を測定した結果である。アシュラムは 10.8 分のところに, シマジンは 18.6 分のところにピークが出現している。MS では, アシュラム, シマジンの分子量がそれぞれ 252, 202 で検出された。

次に, 農薬の濃度を変化させて (3 種類) 測定しても, ピークの位置は変わらなかった。

その後 ODS カラムを土壌カラムに交換して測定を行った結果, ピークは確認することはできなかった。また, 移動相を水に交換したところ, はっきりしたピークを得ることはできなかった。

まとめ

今回, HPLC マイクロカラム法を LC-MS に適用して, 農薬の遅延測定を試みた結果, 測定可能であることがわかった。しかし, 基準物質, 移動相, 土壌カラムによる測定などの問題が未解決であり, 今後さらに検討していく必要がある。

参考文献 1) T.Yamaguchi, et.al.: Test of HPLC Micro-column Method for Direct Measurements of Pesticide Retardation in Soils, SOIL AND FOUNDATIONS, 2000 (in press).

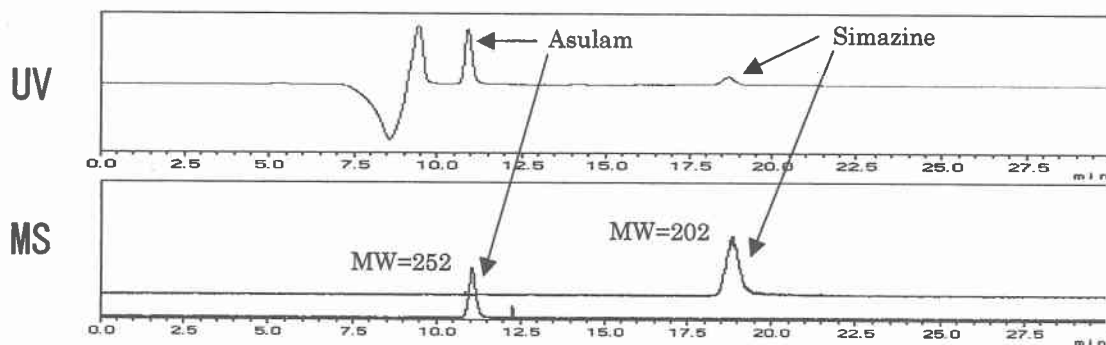


Fig.2 Peaks of pesticide mixture (asulam and simazine).