

# 化学物質による汚染の調査手法に関する基礎的研究 (第6報)

— 市販固相による水溶性農薬の分析について —

Fundamental Study on the Research Methods of the Pollutions by Chemical Substances (VI)  
— Analysis of water-soluble Pesticides by using Solid Phase Cartridge sold in the market —

久保 正弘      川波 誉大      西岡 信浩      塚本 武      増井 武彦  
Masahiro KUBO    Yoshihiro KAWANAMI    Nobuhiro NISHIOKA    Takeshi TUKAMOTO    Takehiko MASUI

It is difficult to extract water-soluble Pesticides by normal organic solvent and its handling gets complex in most case. To simplify the extraction procedure, the activated charcoal is getting to paid attention.

Since the Solid Phase Cartridge, that activated charcoal is packed in the cartridge, started to be sold in the market, it is become easier to use the activated charcoal for extraction. Therefore, 4kinds of Solid Phase Activated Charcoal which are on market (AC-1, AC-2, Carboxen 1000, ENVI-Carb), are tested for the recovery rate of Acephate and Hymexazol, which are both water soluble pesticides. As a result, recovery rate varies a lot by the activated charcoal and only AC-2 out of 4kinds can maintain useful level of recovery rate. From this test, it was also found that the pH value during the recovery is very important for Hymexazol.

## はじめに

ゴルフ場使用農薬のうち、水溶性の高い農薬は、多くの農薬類とは別抽出<sup>1)~4)</sup>となり、また、有機溶媒、ポリマー系固相等で抽出する場合、煩雑な操作が必要であったり、抽出されない、回収率がよくないことがある。水溶性化学物質の抽出に有効とされている活性炭<sup>5)~7)</sup>は、カラムの調整、保存の面で難があったが、近年、カートリッジ化された固相が販売され、簡単に利用できるようになってきた。今回は、市販活性炭固相について、ルーチン業務に適した固相を見いだすため、抽出効率を検討<sup>8)~10)</sup>することにした。対象農薬は、県下のゴルフ場での使用が多いアセフェート、ヒメキサゾールで、これら農薬は、従来、有機溶媒を用いて、煩雑な操作等により抽出を行っていた。活性炭固相は、2メーカーから出されている4種類のものについて検討した。

## 調査方法

### 1. 試薬

#### 1) 調査対象農薬

アセフェート (和光農薬標準品)  
ヒメキサゾール (GL農薬標準)

その他試薬 活性炭固相 Sep-Pak Plus AC-1(Waters)  
" AC-2(Waters)  
ENVI-Carb(Supelco)  
Carboxen 1000(Supelco)  
アセトン, メタール (和光残留農用)  
塩酸 (和光有害金属分析用)

### 2. 抽出操作

#### 1) 抽出操作 (アセフェート)

活性炭固相コンディショニング

1N HCL 20ml

↓

試料負荷(250ml), 吸引速度10~20ml/分

↓

脱水 (遠心3000rpm, 5分)

↓

アセトン50mlで抽出

↓

エバポレータで濃縮 (30°C)

↓

アセトンで1mlに定容

↓

GC/MS測定

## 2) 抽出操作 (ヒメキサゾール)

活性炭固相コンディショニング

メタール10ml, 蒸留水20ml



試料負荷 (250ml pH3.5 or pH2.0)

吸引速度10~20ml/分



脱水 (遠心3000rpm, 5分)



溶出 ジクロロメタン/メタノール(80:20)10ml



N<sub>2</sub>で溶媒除去



25%炭酸カルシウム 1滴

1% 0,0ジエチルホスホロクロリダードアセトン溶液2ml添加後, 50°C水浴上1hr誘導体化



アセトンで5mlに定容



GC/MS測定

## 3. 測定条件

(アセフェート)

装置 置: 島津GC-14A  
カラ ム: DB-1701 0.53mm X 15m 0.25 $\mu$ m  
カラ ム 温度: 100°C(1min)-(20deg/min)-270°C  
キャリアガス: He, 0.5kg/cm<sup>2</sup>  
注 入 口: 250°C(スプリットレス)  
検 出 器: FPD(Pフィルター), 280°C  
メイクアップガス: N<sub>2</sub>, 0.5kg/cm<sup>2</sup>  
水 素: 0.5kg/cm<sup>2</sup>  
空 気: 0.5kg/cm<sup>2</sup>

(ヒメキサゾール)

装置 置: 島津QP-5000  
カラ ム: SPB-1 0.32mm X 15m 0.25 $\mu$ m  
カラ ム 温度: 70°C(2min)-(15deg/min)-160°C  
(0min)-(10deg/min)-280°C  
キャリアガス: He, 50kPa  
注 入 口: 240°C(スプリットレス)  
イオン源温度: 220°C  
イオン化電流: 60 $\mu$ A  
イオン化電圧: 70eV  
モニターイオン: 251.115

## 4. 回収テスト

(アセフェート)

蒸留水250mlにアセフェートの10ppmアセトン溶液を100 $\mu$ l添加したもの(濃度4ppb)を試料として上記操作法によりテストを行った。

(ヒメキサゾール)

蒸留水250mlにヒメキサゾールの100ppmアセトン溶液を100 $\mu$ l添加したもの(濃度40ppb)を試料として上記操作法によりテストを行った。

## 結果および考察

### 1. アセフェートについて

アセフェートは、有機溶媒での抽出が非常に困難な物質であり、従来は、大量の脱水剤を使用しての脱水抽出法<sup>1)</sup>、水試料を直接濃縮する方法など<sup>3) 4)</sup>が用いられていた。これらの方法は大量の試薬を使ったり、操作に時間がかかるなどの問題があった。また、種々のポリマー系の固相が市販されるようになって、アセフェートはこれらの固相では抽出できなかった。活性炭固相の販売されるようになって、アセフェートの分析は大幅に短縮されることとなった。今回は、2社から販売されている4種の活性炭固相について、上記、回収テスト要領に従い、抽出効率の検討を行った。この操作フローはWatersのテクニカルノートに紹介されていたものに準じて作成した。結果を表1に示す。テストは固相毎に、4試料およびブランクについて行った。いずれの固相からもブランクは検出されなかった。回収率については、表1から

表1 アセフェート回収テスト結果 (n=4)

固相名	回収率(%)	変動係数(%)
AC-1	58	8.4
AC-2	78	2.3
XEN	40	6.1
ENVI	0	-

明かなように回収率、変動係数ともにAC-2が最もすぐれており、次にAC-1であった。ENVIはまったく回収されなかった。これからみると、AC-2が実用レベルであることがわかった。

なお、アセフェートはGC(FPD)で測定を行ったが、使用カラムとして、DB-1, DB-5系カラムよ

り、DB-1701カラム<sup>5)</sup>のほうがピークがシャープであり、感度もよかった(図1)。

## 2. ヒメキサゾールについて

ヒメキサゾールも極性物質であり、水質試料からの有機溶媒での回収が難しい物質である。また、この物質は誘導体化しないとGCでの分析が困難な物質でもある。

ヒメキサゾールは、抽出時にpH調整の必要な物質であり、酸性域で抽出を行う。まず、チウラム等の固相抽出時に、一般的に、使用されているpH3.5とエーテルでの抽出時に使用しているpH2.0に調整してテストを行った。予備試験ということで使用固相は、アセフェートで効率のよかったものを各社1種ずつ選択して使用した。操作は上記のとおりである。この操作フローは相澤ら<sup>1)</sup>の方法を参考に作成した。結果は次のとおりであった。この

AC-2		XEN	
pH2.0	pH3.5	pH2.0	pH3.5
1.88	0.0	0.85	0.0
1.33	0.32	1.04	0.0

注) 数値は相対濃度(ppm)である。

ことから、pH2.0に調整したもののほうが回収率はよかった。そこで、改めて、pH2.0に調整した試料について、4種の活性炭固相を用いてテストを行った結果は、表2のとおりである。

表2 ヒメキサゾールの回収テスト結果 (n=3)

固相名	回収率(%)	変動係数(%)
AC-1	44	6.3
AC-2	98	5.0
XEN	64	9.3
ENVI	0	—

表から、アセフェートと同様、最も回収率のよかったのはAC-2であり、次がXENであった。ENVIでは回収できなかった。なお、AC-2のみについて、再度回収テストを行ったところ、回収率95%、変動係数9.0%(n=6)と良好な結果が得られた。ヒメキサゾールについても実用レベルの回収率が得られているのはAC-2のみであった。なお、調整pHについては、2.0以外にもっと適したものがあるかもしれないが、回収率として十分な値が得られており、さらには、追求しなかった。

前報<sup>2)</sup>での回収率が70%であったことから考えると、

回収率は向上し、さらに大幅な操作の簡略化ができ、活性炭固相の有用性が確認できた。

なお、ヒメキサゾールの誘導体はGC(FPD)でも検出可能であるが、図1のように狭雑ピークが多く判定は難しいことからGC/MSで測定するほうがよい。

## ま と め

市販活性炭固相を用いて、水溶性農薬のアセフェート、ヒメキサゾールの回収テストを行い次のことがわかった。

1. アセフェートは4種類の活性炭について回収テストを行ったが、種類によってかなりの差があることがわかった。回収率で見るとAC-2 > AC-1 > XEN > ENVIの順であり、実用レベルの回収率(80%程度以上)が得られたのは、AC-2のみであった。
2. ヒメキサゾールも4種類の活性炭固相についてテストを行ったが、ヒメキサゾールはpHの影響が大きく、

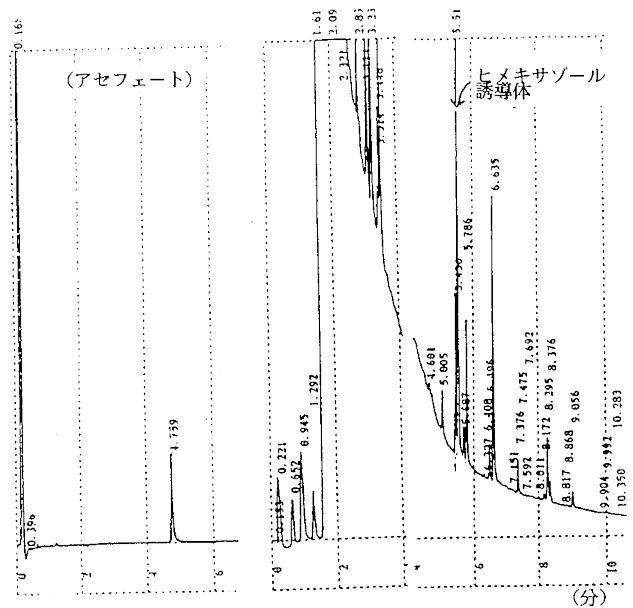


図1 GCでの測定チャート例

pH3.5よりはpH2.0のほうが効率が上がることがわかった。pH2.0での回収テストでは、AC-2 > XEN > AC-1 > ENVIの順であった。これでも実用レベルの回収率が得られたのはAC-2のみであった。なお、ENVIでは、アセフェート、ヒメキサゾールとも全く回収できなかった。

## 文 献

- 1) 久保正弘：香川県環境研究センター所報, 15, 51 (1990)
- 2) 古川恵美, 久保正弘, 日野康良, 他：香川県環境研究センター所報, 16, 15(1991)
- 3) 奥村為男：環境化学, 2, 31(1992)
- 4) 倉田泰人, 杉崎三男：環境化学, 2, 533(1992)
- 5) 近藤秀治, 村田清康：環境化学, 3, 253(1993)
- 6) 平成4年度化学物質分析法開発調査報告書, 122 (1993)
- 7) 平成元年度化学物質分析法開発調査報告書, 105 (1990)
- 8) 胡 建英, 相澤貴子, 大久保豊, 他：第31回日本水環境学会年会講演集, 327(1997)
- 9) 相澤貴子, 胡 建英, 森田健志, 他：第31回日本水環境学会年会講演集, 328(1997)
- 10) 佐々木俊哉, 田中宏樹, 石井誠治, 他：第31回日本水環境学会年会講演集, 429(1997)