

秋田県の河川にみる有機化学物質の種類と特徴

木口 倫・児玉 仁*・和田佳久・鈴木雄二・斉藤勝美

要旨

秋田県における三大河川の米代川、雄物川及び子吉川と都市小河川の旭川の有機化学物質による汚染実態を把握するため、GC/MSを用いて物質を特定し、その種類と特徴について検討を行った。その結果、83物質が特定され、それらは酸類、アルコール類、アルデヒド類、脂肪族炭化水素類、エステル類、農薬、可塑剤及びその他の8グループに類別できた。主要グループは脂肪族炭化水素類、農薬、可塑剤及びアルコール類が全体のおよそ7割を占め、主要物質はそれぞれ炭素数が12~31までのn-アルカン、除草剤のButachlorや殺菌剤のIsoprothiolaneなどの農薬成分、Dibutyl phthalate (DBP)やDi-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)などの可塑剤であった。三大河川と都市小河川における物質の比較では、およそ7割の物質が両者に共通しており、概ね同様な物質が存在していることが確認された。秋田県の河川と都市大河川の多摩川との種類比較では、脂肪族炭化水素類はほぼ同様であったが、農薬や可塑剤は種類や物質数の違いが認められた。今後、化学物質からみた河川環境の現状を把握するうえで、物質の濃度レベルや使用状況などを加味した比較・検討が必要と考えられた。

1. はじめに

近年、多種多様な化学物質による環境汚染がマスメディアにも取り上げられるようになり、人々の関心も高まってきている。化学物質は、現在、工業規模で数万種あるとも云われており、その製造、使用及び廃棄に至る過程のなかで、意図的または非意図的に環境中へ侵入してきている。これらの化学物質のなかには、人や生物への悪影響が懸念される物質もあることから、化学物質が環境中へ多量かつ広範囲に侵入することを未然に防止するため、水や大気環境などの化学物質検索調査¹⁻⁵⁾やモニタリング調査⁶⁻⁸⁾が盛んに行われ、汚染物質の種類や濃度レベルが徐々にあきらかになりつつある。

秋田県では、ゴルフ場農薬などを中心とした化学物質の行政検査は行っているが、河川のような広い地域を対象とした多種多様な化学物質の実態調査は、現在までに行われたことはない。そのため、河川中の化学物質の存在有無や濃度レベルといった基礎的かつ重要な情報がほとんどなく、化学物質による汚染の有無や状況を把握することは困難と考えられる。そこで、当センターでは、平成7年度から3年間の予定で、河川中に存在する有機化学物質の基礎的な情報を得ることを目的とした実態調査を開始した。対象河川は、飲料水や農工業用水として利水量が多く、かつ県民に親しまれている三大河川の米代川、雄物川及び子吉川と秋田

市の市街地を流れている小河川の旭川(雄物川支川)である。本報告は、調査の目的の一つである有機化学物質の特定とその河川の特徴について若干の考察を行ったものである。

2. 調査対象河川流域の概要

Fig. 1に調査対象河川の概略図を、Table 1に各河川

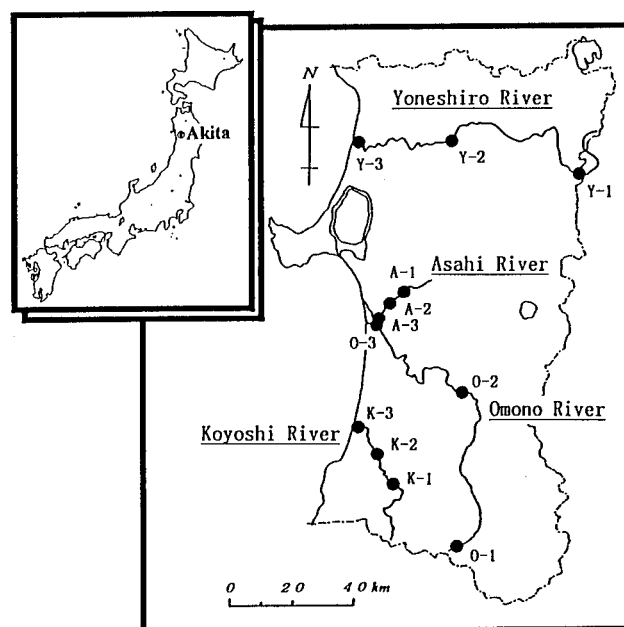


Fig. 1 Sampling location.

●: Sampling site
Y-1, Saita-bashi; Y-2, Takanoshu-bashi; Y-3, Noshiro-bashi;
O-1, Minami-zawa; O-2, Dakemi-bashi; O-3, Akita-ôhashi;
K-1, Nagadoro-bashi; K-2, Takizawa-bashi; K-3, Honjo-ôhashi;
A-1, Fuzikura-bashi; A-2, Soegawa-bashi; A-3, Shin-asahi-bashi.

* 秋田県北部流域下水道事務所

Table 1 Summary of the Yoneshiro, the Omono, the Koyoshi and the Asahi river basin.⁹⁻¹¹⁾

	Yoneshiro River	Omono River	Koyoshi River	Asahi River
River Length [km]	136	133	61	27
Area in watershed [km ²]	4100	4710	1190	227
Flatland [%]	11.1	24.5	15.2	
Population [persons]	265000	670000	110000	300000 ^{*1}
Flow [m ³ /sec]	181 ^{*2}	251 ^{*3}	67 ^{*4}	

*1 Population of Akita City

*2 Futastui observation point

*3 Tsubakigawa observation point

*4 Todoroki-bashi observation point

Table 2 Water Quality of the Yoneshiro, the Omono, the Koyoshi and the Asahi at the each observation point.¹²⁻¹⁷⁾

	Sampling Points	Yoneshiro River	Omono River	Koyoshi River	Asahi River
p H	Upper ^{*1}	7.3	7.3	7.1	7.2
	Middle ^{*2}	7.1	6.9	6.9	7.2
	Lower ^{*3}	7.1	7.0	7.0	6.8
BOD ₅ [mg/L]	Upper	0.7	0.6	0.6	0.6
	Middle	1.2	1.3	1.0	0.6
	Lower	1.2	1.2	1.2	2.0
S S [mg/L]	Upper	3.5	2.4	5.1	2.0
	Middle	8.6	12.3	8.3	1.9
	Lower	5.6	10.8	11.4	8.3
T-N [mg/L]	Upper	0.25	0.21	0.30	0.24
	Middle	0.87	0.83	0.41	0.30
	Lower	0.60	0.71	0.63	1.11
T-P [mg/L]	Upper	0.012	0.008	0.012	0.014
	Middle	0.031	0.052	0.023	0.015
	Lower	0.027	0.042	0.041	0.074

*1 Upper:

Yoneshiro River, Hachimantai-bashi; Omono River, Minami-zawa; Koyoshi River, Nagadoro-bashi; Asahi River, Fuzikura-bashi.

*2 Middle:

Yoneshiro River, Takanoshu-bashi; Omono River, Dakemi-bashi; Koyoshi River, Takizawa-bashi; Asahi River, Soegawa-bashi.

*3 Lower:

Yoneshiro River, Noshiro-bashi; Omono River, Akita-ohashi; Koyoshi River, Honjo-ohashi; Asahi River, Shin-asahi-bashi.

流域の概要⁹⁻¹¹⁾を示した。米代川、雄物川及び子吉川は秋田県を代表する三大河川であり、流下の途中で大小様々な支川と合流し日本海へ、旭川は県都秋田市の中心部を流れる小河川で、旧雄物川へと注いでいる。三大河川のうち、米代川と雄物川は、河川延長及び流域面積ともほぼ同様であるが、子吉川はそれらに比べ河川延長ではおよそ半分、流域面積ではおよそ四分の一である。これら三大河川の流域面積は、たしあわせると秋田県の全面積のおよそ9割を占めている。一方、都市河川の旭川は、雄物川と比較すると、流域面積ではおよそ二十分の一、河川延長では五十分の一の小河川である。これらの流域は冬季(1~2月)に降雪量が多い日本海側特有の気候で、4河川のなかでは雄物川上流

から中流域が豪雪地帯として名高い地域となっている。また、降雨量は、梅雨の影響により、夏季(7~8月)に多くなっている。上流域と下流域の流量観測点における河川水量(年平均値)を比較すると、米代川と子吉川では2~4倍、雄物川では支川の流入が多くおよそ10倍程度の変動がある。

Table 2に4河川の上、中及び下流域を代表する地点における過去6年間の平均水質¹²⁻¹⁷⁾をまとめて示した。4河川の上流域は、住宅地がほとんどみられない山間部や住宅地が数ヶ所所在する山麓の平地であり、BOD₅は0.6~0.7mg/L、T-Nは0.21~0.30mg/Lの範囲で、水質汚濁のみられない清浄な地域である。米代川の中流域は盆地が多い地域で、大館市(人口6.7万人、人口密度168人/km²)や鹿角市(人口4.1万人、人口密度58人/km²)が、雄物川の中流域は県内有数の稲作地帯として名高い平野部で、大曲市(人口4.0万人、人口密度381人/km²)や横手市(人口4.2万人、人口密度379人/km²)が点在している。これらの農業地域では、農業用水の取排水が行われている他、市街地では下水道普及率が低く、BOD₅は、1.2~1.3mg/L、T-Nは、0.83~0.87mg/Lと上流域に比べてBOD₅、T-Nが2~3倍となっている。子吉川や旭川の中流域では、住宅地が数ヶ所所在する稲作地帯であるため、BOD₅とT-Nはそれぞれ0.6~1.0mg/Lと0.30~0.41mg/Lで、上流域とほぼ同じ値になっている。下流域は、4河川とも、住宅地や工業地が密集し、川沿いの平野には稲作地帯が広がっており、これらの地域からの各種排水が流入している。特に、雄物川河口付近には、県内最大の都市である秋田市がある。BOD₅やT-Nはそれぞれ、1.2~2.0mg/L、0.60~1.11mg/Lである。

3. 方法

3-1 試料採取

4河川の上流域から下流域にかけての水質は、河川の概要でも述べたとおりそれぞれ異なっているため、採水地点は環境基準点を参考に、上流、中流及び下流域を代表する3地点(Fig. 1)とした。試料採取は、1995年から翌年(平成7年度)にかけて4回(5月、8月、10月及び2月)、各河川につき計12回行った。試料は、季節変化にともなう水量変動が水質に大きく影響しないように、右岸、流心及び左岸の表流水を同量混合した10Lとした。

3-2 試薬

ジクロロメタン、ヘキサン、アセトン、無水硫酸ナトリウムは関東化学製残留農薬試験用試薬、内部標準物質混合液(Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10,

Chrysene-d12, Perylene-d12)はスペルコ製, n-アルカン(炭素数C24, 定性用混合試料C10~C38)はG Lサイエンス製を用いた。また, 標準品は, 関東化学, 東京化成, 林純薬工業及び第一化学薬品製のものをを用いた。

3-3 試料の前処理

試料10Lを2Lの分液ロートに1Lづつとり, ジクロロメタン100mLを加え10分間振とう後, 約10分間静置してジクロロメタン層は1Lの三角フラスコに受け, 水層には, ジクロロメタン100mLをさらに加えて, 同様の抽出を行い, ジクロロメタン層を合わせた。このジクロロメタン層を約300mLづつ, 無水硫酸ナトリウムで脱水し, ロータリーエバポレータで濃縮する操作を繰り返した後, 数mLまで濃縮した。濃縮液にn-ヘキサンを加え, ロータリーエバポレータで数mLまで濃縮し, さらにN₂ガスで1mLまで濃縮後, 内部標準混合液(IS)を5 μ g添加してGC/MSへ注入した。なお, 使用したガラス器具類は, あらかじめアセトンによる洗浄を行った。

3-4 GC/MS分析とライブラリ検索方法

GC/MSによる分析は, SCANモードで未知成分のトータルイオンクロマトグラム(TIC)を測定した。分析に使用した装置及び条件をTable 3に示した。未知ピークの検索は, Fig. 2に示したフローに従って行った。まず, 測定した未知ピークは島津製のCLASS-5000を用いて, NISTと島津製のDrug及び農薬ライブラリのマススペクトルと比較する自動検索処理を行った。次に, 自動検索の結果, 添加したISで最もピーク面積の小さかったPerylene-d12の三分の一以上の強度をもつピークで類似度が70%以上のピークについて手動検索処理を行った。手動検索の結果, 市販の標準物質を入手できるものを対象にTable 3と同一の条件で測定した後, プライベートライブラリを作成し, さらにn-アルカンを用いた昇温保持指標(PTRI)^{18), 19)}を計算した。このプライベートライブラリをもとに手動検索を行い, 類似度が高くかつPTRIのほぼ一致した物質(ランクA)及び

類似度はやや低いが, PTRIのほぼ一致した物質(ランクB)を特定物質(同定物質)とした。また, 標準品が入手できなかった物質は, 文献値^{20), 21)}との比較により確認することとした(ランクC)。なお, 分解や異性体の存在により複数のピークが確認された物質のPTRIは, 最も強度の高いピークを代表して計算した。

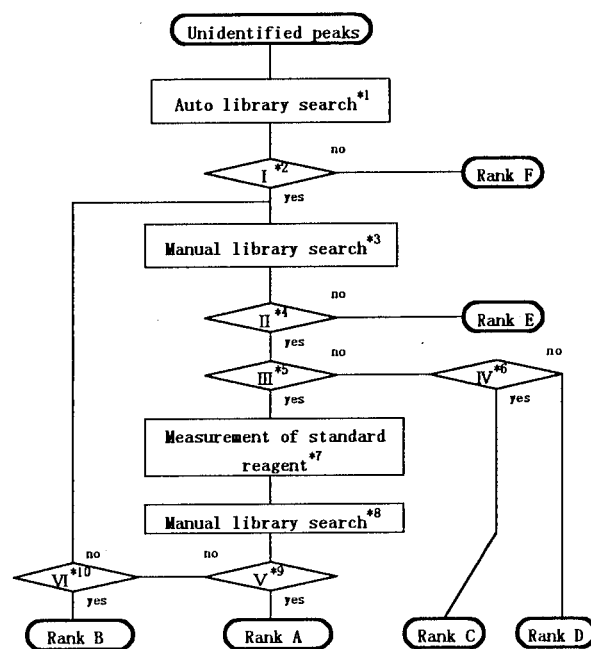


Fig. 2 Peak Identification procedure.

- *1 Auto subtraction of background intensity and auto library search by public library (NIST and the others).
- *2 Similarity Index(S.I.) $\geq 70\%$, besides over one-third of the Perylene-d12 peak area.
- *3 Manual subtraction of background intensity and manual library search by public library (NIST and the others).
- *4 S.I. $\geq 70\%$
- *5 Presence of standard reagents.
- *6 Reference data of the PTRI.
- *7 Making of the private library and elucidation of PTRI.
- *8 Manual subtraction of background intensity and manual library search by private library.
- *9 S.I. $\geq 70\%$, besides searched-compounds PTRI was consistent with standard reagent PTRI.
- *10 S.I. $< 70\%$, besides searched-compounds PTRI was consistent with standard reagent PTRI.

4. 結果と考察

4-1 秋田県の河川にみる有機化学物質の種類と特徴

自動検索の結果, 検索されたピーク数は, 最も多い試料で数百ピークにもものぼった。それらのピークのなかには, 強度の低さが一因とみられる類似度の非常に低いピークもあり, これらはあきらかに検索精度が低いとみなしうるピーク(検索不能ピーク)であると考えられた。そこで, このようなピークをあらかじめ除くため, 検索方法でも述べたとおり, 添加したISで最もピーク面積の小さかったPerylene-d12の三分の一の強

Table 3 Operating conditions for GC/MS.

Gas chromatograph	: GC-17A Ver.2 (Shimadzu)
Column	: DB-5 ; 5%-Phenylmethyl silicone (i.d. 0.25 mm×30 m long×d.f. 0.25 μ m)
Injection mode	: Splitless
Purge off time	: 1.5 min
Oven temperature	: 50 $^{\circ}$ C (2min hold) $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 100 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 5 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C (5min hold)
Injection temperature	: 60 $^{\circ}$ C
Carrier gas	: He, 28 kpa
Mass spectrometer	: QP-5000 Ver.2 (Shimadzu)
Ionization method	: EI
Ionization energy	: 70 eV
Interface temperature	: 250 $^{\circ}$ C
Scanning range	: m/z 40-700
Scanning speed	: 0.5 scan/sec

度をおおよその設定値として、この強度以上のピークを手動検索処理の対象とした。この設定値により検索不能ピークが除かれたため、ピークの手動検索処理にともなう特定作業は、比較的容易に行うことができた。

手動検索処理の結果、特定された物質をTable 4に示した。特定された物質数は、三大河川の米代川、雄物川及び子吉川が、それぞれ50、57及び50物質、都市小河川の旭川が、4河川のなかで最も多い70物質で、4河川全体では83物質であった。83物質は、農薬や可塑剤の数成分を除けば、秋田県で過去に測定例がみられないものがほとんどであった。これらの物質は、化合物の種類と使用用途から、酸類、アルコール類、アルデヒド類、脂肪族炭化水素類、エステル類、農薬、可塑剤及びその他の8グループに類別できた。特定した物質数の多かった主要グループは、脂肪族炭化水素類、農薬、アルコール類及び可塑剤であり、全体のおよそ7割を占めた。以下に、分類したグループごとに有機化学物質の種類と特徴を述べる。

脂肪族炭化水素類：脂肪族炭化水素類は、83物質中最も多い25物質が特定され、全体の30%を占めた。このグループの物質は、炭素数12～31までのn-アルカンが大部分を占めた。頻度別(特定物質数/48試料)にみると、頻度の高いn-アルカンは炭素数15から28までのn-アルカンであり、48試料中23～73%の範囲であった。種類別にみると、炭素数が偶数と奇数のn-アルカンは同数であったが、頻度は奇数のn-アルカンの方が高かった。非汚染水域では、炭素数が奇数のn-アルカンが優先することが知られており²²⁾、これからすると秋田県の河川は非汚染水域の特徴を示していると考えられる。

農薬：農薬は、脂肪族炭化水素類に次ぐ13物質が特定されており、83物質中では16%を占めた。農薬の種類は、Butachlorなどの除草剤成分が5物質、Propoxurなどの殺虫剤成分が3物質及びFlutolanilなどの殺菌剤成分が5物質であった。Thiobencarbを除くこれらの農薬成分は、環境基準が設けられていないため、規制対象外の物質がほとんどであった。また、確認された農薬は、秋田県における農薬の販売数量の大部分が水稻農薬であり、それらの有効成分として含まれることなどから、水田から河川へ流入していることが示唆される。

次に、13農薬成分について、秋田県の河川における存在の傾向を探るために、成分の頻度を販売数量と水溶解度とで比較してみた。まず、頻度の傾向についてみると、高頻度で確認された農薬成分は、除草剤成分

のButachlor, Pretilachlor及びBromobutideと殺菌剤成分のFlutolanilとIsoprothiolaneであったが、10月と2月に全く確認されなかったため頻度は10～17%の範囲であった。これらの成分を含む農薬の販売数量は、農薬販売数量実績²³⁾からみると、比較的多かった。しかし、除草剤成分のThiobencarbや殺菌剤成分のPencycuronは、販売数量が多かったにもかかわらず、頻度はそれぞれ2%と4%と低く、販売数量と頻度との間には明確な関係はみられなかった。次に、頻度と水溶解度²⁴⁾を比較してみると、除草剤成分のButachlor, Pretilachlor及びBromobutideが、それぞれ20、50及び3.5ppmで水溶解度と頻度は共に高かった。これは、除草剤成分の流出率が水溶解度と正の相関があるとしている山口ら²⁵⁾の結果とも類似した傾向を示した。しかし、Thiobencarbは、水溶解度が20ppmと高いにもかかわらず、頻度は低く異なる傾向を示した。以上から、秋田県の河川中にみられる農薬の存在傾向(頻度)は、販売数量や水溶解度といった量や性状を把握するための基礎データからは単純にうかがい知ることではできなかったため、散布時期や方法及び散布後の気象状況など様々な要素を把握する必要があると考えられる。

可塑剤：可塑剤は9物質が特定されており、全体では11%を占めた。可塑剤のほとんどはフタル酸エステルであり、DBPとDEHPは48試料の全てに特定された。また、リン酸エステルのTributyl phosphate(TBP)が1試料中(Y-3)から特定された。DBPとDEHPは、自然界においても生成され、その存在はほぼ間違いないといわれている²⁶⁾。また、工業生産量²⁷⁾も多くPCBなどに比べ比較的水溶解性が高い²⁸⁾うえ、これらを用いたプラスチック製品は人々の生活に広く浸透している。したがって、水環境中へも侵入し易く、高頻度で特定されたものと考えられる。DBPなどの可塑剤は、過去に様々な環境調査^{29),30)}が行われた物質であるが、秋田県では、海水や河川及び海域の底質などから、N.D.～0.2mg/Lの濃度範囲で検出されたとの報告³¹⁾のみであった。本調査における全ての流域で確認されたことは、フタル酸エステル類が秋田県の河川環境中に広く存在していることを示すものである。一方、近年、工業生産されたDBPやDEHPなどの可塑剤は、人や生態系の生殖機能などに悪影響を及ぼしている恐れが指摘されている内分泌攪乱化学物質³²⁾として注目されており、秋田県における可塑剤の発生源や環境中での濃度レベルや挙動を把握するために、詳細な調査が望まれる。

アルコール類、酸類、アルデヒド類、エステル類及びその他：出現頻度の高かった物質はアルコー

Table 4 Organic Compounds in the river waters of the Yoneshiro, the Omono, the Koyoshi and the Asahi.

Group	Organic Compounds	PTRI	*1 Number	*2 Rate (%)	*3 Y	*4 O	*5 K	*6 A
Acid	Dodecanoic acid	1563	8	17	☆	○		●
	Tetradecanoic acid	1763	21	44	☆	○	□	●
	Pentadecanoic acid	1859	3	6				●
	Hexadecanoic acid	1960	39	81	☆	○	□	●
	9-Octadecenoic acid	2145	7	15	☆	○	□	●
	Octadecanoic acid	2166	12	25	☆	○	□	●
Alcohol	2-(2-ethoxyethoxy)ethanol	1000	34	71	☆	○	□	●
	Benzenemethanol	1031	2	4				●
	Menthol	1176	3	6				●
	2-(2-Butoxyethoxy)ethanol	1186	5	10	☆		□	●
	1-Dodecanol	1475	6	13	☆	○	□	●
	1-Tetradecanol	1679	7	15	☆	○		●
	1-Pentadecanol	1781	1	2				●
	1-Hexadecanol	1880	8	17	☆		□	●
	1-Octadecanol	2086	9	19	☆		□	●
	1-Docosanol	2519	5	10	☆	○	□	●
Aldehyde	1-Nonanal	1103	9	19	☆	○	□	●
	1-Decanal	1204	23	48	☆	○	□	●
	Dodecanal	1407	2	4				●
Aliphatic Hydrocarbon	n-Dodecane	1000	3	6	☆		□	●
	1-Tridecene	1291	1	2				●
	n-Tridecene	1300	5	10			□	●
	n-Tetradecane	1400	7	15		○	□	●
	n-Pentadecane	1500	14	29	☆	○	□	●
	n-Hexadecane	1600	15	31	☆	○	□	●
	1-Hexadecene	1596	1	2				●
	2,6,10,14-Tetramethylpentadecane	1710	13	27	☆	○	□	●
	n-Heptadecane	1700	38	79	☆	○	□	●
	1-Octadecene	1796	1	2				●
	n-Octadecane	1800	35	73	☆	○	□	●
	n-Nonadecane	1900	37	77	☆	○	□	●
	1-Nonadecene	1904	1	2	☆			●
	n-Eicosane	2000	28	58	☆	○	□	●
	n-Heneicosane	2106	27	56	☆	○	□	●
	n-Docosane	2200	22	46	☆	○	□	●
	n-Tricosane	2304	21	44	☆	○	□	●
	n-Tetracosane	2400	24	50	☆	○	□	●
	n-Pentacosane	2503	25	52	☆	○	□	●
	n-Hexacosane	2600	17	35	☆	○	□	●
	n-Heptacosane	2702	25	52	☆	○	□	●
	n-Octacosane	2800	11	23	☆	○	□	●
	n-Nonacosane	2902	7	15	☆	○		●
	n-Triacontane	3000	4	8	☆			●
	n-Hentriacontane	3090	2	4	☆			●
Ester	Isobutyric acid 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl ester	1371	40	83	☆	○	□	●
	Hydrojasmonic acid methyl ester	1653	2	4				●
	Hexadecanoic acid ethyl ester	1993	2	4		○		●
	Hexadecanoic acid isopropyl ester	2024	4	8				●
	Hexadecanoic acid butyl ester	2186	4	8	☆	○		●
	Octadecanoic acid ethyl ester	2192	1	2		○		●
Pesticide	Octadecanoic acid butyl ester	2389	4	8	☆	○		●
	Propoxur	1621	2	4		○		●
	Carbofuran	1752	4	8			□	●
	Fenobucarb	1610	3	6		○	□	●
	Pencycuron	1693	2	4		○	□	●
	Bromobutide	1893	6	13		○	□	●
	Iprobenfos	1848	1	2		○		●
	Thiobencarb	1977	1	2				●
	Flthalide	2019	4	8		○	□	●
	Butachlor	2153	5	10	☆	○		●
	Pretilachlor	2195	8	17	☆	○	□	●
	Oxadiazon	2205	1	2				●
	Flutolanil	2175	6	13		○	□	●
Plasticizer	Isoprothiolane	2187	5	10	☆	○	□	●
	Dimethyl phthalate	1456	1	2		○		●
	Diethyl phthalate	1591	5	10	☆	○		●
	Tributyl phosphate	1639	1	2			□	●
	Diisobutyl phthalate	1869	2	4		○	□	●
	Dibutyl phthalate	1966	48	100	☆	○	□	●
	Benzybutyl phthalate	2359	11	23	☆	○	□	●
	Diheptyl phthalate	2465	10	21	☆	○	□	●
	Hexanedioic acid dioctyl ester	2410	3	6	☆			●
Other	Di-2-ethylhexyl phthalate	2556	48	100	☆	○	□	●
	Octamethylcyclotetrasiloxane	965	1	2		○		●
	p-Cresol	1066	1	2				●
	2-Ethylhexyl vinyl ether	1018	1	2	☆			●
	Decamethylcyclopentasiloxane	1148	4	8		○		●
	Dodecamethylcyclohexasiloxane	1289	4	8		○	□	●
	Farnesyl acetate	1839	10	21	☆	○	□	●
	Caffeine	1848	12	25	☆	○	□	●
	1-Chlorohexadecane	1891	1	2			□	●
	1-Chlorooctadecane	2091	1	2			□	●
	Cholesterol	3136	17	35	☆	○	□	●

*1 Total number of identified organic compounds in the four rivers. *2 Number / 48Samples×100

*3 Yoneshiro river *4 Omono river *5 Koyoshi river *6 Asahi river

☆, ○, □, ●: Identified organic compounds in each river.

ル類では2-(2-Etoxyethoxy)ethanol (71%)と1-Octadecanol (23%)であった。酸類では炭素数が14, 16及び18の飽和脂肪酸(25~77%), アルデヒド類では1-Decanal (40%), エステル類ではIsobutyric acid 2, 2, 4-trimethylpentyl ester (83%), その他のグループはCholesterolやCaffeine (25~35%) などであった。これらの物質については, 不明な点が多く, 他地域における調査との比較や検討が必要であると考えられる。

4-2 三大河川と都市小河川における種類の比較

三大河川の米代川, 雄物川及び子吉川と都市小河川の旭川で特定された物質を比較した結果, 三大河川の全体と旭川の両方に特定された物質は56物質, 三大河川のなかだけに特定された物質は13物質, 都市小河川だけに特定された物質は14物質であった。三大河川における特徴的な物質は可塑剤のDimethyl phthalateやTBPなどであり, 都市小河川では酸類のPentadecanoic acid, アルコール類のBenzenemethanolやMentholなどであった。農薬は, 三大河川と都市小河川それぞれに特徴が異なり, 三大河川では, 殺菌剤成分のIsoprophthiolaneなどが特定され, 都市小河川では, 除草剤成分のThiobencarbやOxadiazonが特定された。三大河川と都市小河川それぞれに特徴ある物質が特定されているが, 全体でおよそ7割の物質が共通していることから, 両者の流域には概ね同様な物質が存在していると考えられる。また, 尹ら¹⁾による都市大河川の多摩川における化学物質検索調査により同定された物質と比較すると, 脂肪族炭化水素類はほぼ同様であったが, 農薬と可塑剤は種類や物質数が異なっていた。さらに, PyreneやNaphthaleneなどの多環芳香族炭化水素類は, 多摩川でしか同定されておらず, 三大河川及び都市小河川のいずれにも確認されなかった。このことは, 秋田県の河川と都市大河川の多摩川では有機化学物質の存在状況が異なることを示唆するものと考えられるが, 秋田県の河川における物質の濃度レベルや使用状況などを加味して比較・検討することが必要と考えられる。

5. まとめ

秋田県を代表する三大河川の米代川, 雄物川及び子吉川と都市小河川の旭川を流れる有機化学物質について, GC/MSによる種類の特定と特徴の把握を行った。4河川中からは83物質が特定され, それらは酸類, アルコール類, アルデヒド類, 脂肪族炭化水素類, エステル類, 農薬, 可塑剤及びその他の8グループに類別できた。主要グループは, 脂肪族炭化水素類, 農薬, アルコール類及び可塑剤であり, 全体の7割を占めた。

三大河川と都市小河川それぞれに特徴ある物質が特定されているが, 全体でおよそ7割の物質が両者に共通していることから, 概ね同様な物質が存在していると考えられた。多摩川との比較では, 物質の種類や数に違いがみられるが, 物質の濃度レベルや使用状況などを加味した比較・検討が必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 尹 順子, 寺口智美, 朱 曉明, 岩島 清: 多摩川における溶存有機化合物の検索と定量, 環境化学, 5, 325-333 (1994).
- 2) 花田喜文, 門上希和夫, 白石寛明, 今村 清, 鈴木 茂, 長谷川敦子, 村山 等: ガスクロマトグラフィー/質量分析法を用いた環境中の化学物質検索, 環境化学, 5, 47-64 (1995).
- 3) 杉山英俊, 田中克彦: GC-MSによる東京湾海水中の微量有機化学物質の検索, 神奈川県公害センター研究報告, 4, 33-38 (1982).
- 4) 今村 清, 板東 博, 前田泰昭: 大気系及び水系における揮発性有機化合物の同定, 環境化学, 5, 215-225 (1995).
- 5) 柴田幸雄, 吉川サナエ, 野村 博, 山本順昭, 梶川光行: 川崎港における化学物質検索調査, 川崎市公害研究所年報, 23, 21-30 (1997).
- 6) 飯田勝彦, 安部明美, 杉山英俊, 伏脇裕一, 鷺山享志, 山崎宣明: 神奈川県内の公共用水域における化学物質環境モニタリング, 神奈川県環境科学センター研究報告, 14, 16-22 (1992).
- 7) 高橋保雄, 中川順一, 細川奈津子, 浅野正博, 森田昌敏: ある河川水におけるモニタリング物質の検索及び濃度レベル, 環境化学, 5, 207-214 (1995).
- 8) 佐々木祐子, 森田一夫, 和田照美: 東京における水環境の化学物質モニタリング, 水環境学会誌, 18, 655-662 (1995).
- 9) 建設省技術管理業務連絡会水質部会 監修: 河川水質試験法(案), (財)土木研究センター, pp. 664-665 (1984).
- 10) 秋田県企画調整部情報統計課編: 秋田県勢要覧平成7年度版, 秋田県統計協会, pp. 186-189 (1995).
- 11) 建設省河川局監修 社団法人日本河川協会編: 1991 日本河川水質年鑑, 山海堂(東京), pp. 180-198 (1993).
- 12) 秋田県生活環境部編: 平成元年版 環境白書, 秋

- 田県, pp. 264-297 (1989).
- 13) 秋田県生活環境部編：平成2年版 環境白書, 秋田県, pp. 266-301 (1990).
 - 14) 秋田県生活環境部編：平成3年版 環境白書, 秋田県, pp. 274-319 (1991).
 - 15) 秋田県生活環境部編：平成4年版 環境白書, 秋田県, pp. 292-337 (1992).
 - 16) 秋田県生活環境部編：平成5年版 環境白書, 秋田県, pp. 288-335 (1993).
 - 17) 秋田県生活環境部編：平成6年版 環境白書, 秋田県, pp. 288-349 (1994).
 - 18) 榊元慶子, 山本 武：ガスクロマト保持指標を利用したマススペクトル同定システムの開発, 大阪市立環境科学研究所報告 調査・研究年報, 47, 1-23 (1984).
 - 19) 環境庁環境保健部保健調査室編：GC/MSを用いた環境中の化学物質検索マニュアル-水質・底質編-(1991年版), 環境庁, pp. 120-121 (1991).
 - 20) 奥村為男, 今村 清：キャピラリー・GC/MSによる農薬の一斉分析について, 水質汚濁研究, 14, 109-122 (1991).
 - 21) 剣持堅志, 小田淳子, 肥塚加奈江, 鷹野 洋, 荻野泰夫, 森 忠繁：ゴルフ場農薬の分析法, 環境化学, 3, 41-58 (1993).
 - 22) Matumoto, G. and Hanya T. : Comparative Study on Organic Constituents in Polluted and Unpolluted Inland Aquatic Environments- I, Water Reserch, 15, 217-224 (1981).
 - 23) 秋田県：平成5年度版植物防疫年報(農作物有害動植物の発生及び排除状況), 秋田県, pp. 165-167 (1993).
 - 24) 富澤長次郎, 上路雅子, 腰岡政二編集：1989年版最新農薬データブック, ソフトサイエンス社(東京) (1989).
 - 25) 山口之彦, 福島 実, 藤田忠雄, 山田明男：淀川水系における農薬の分布および季節変動, 環境化学, 1, 56-63 (1991).
 - 26) 下村国夫：フタル酸エステルの環境問題と安全性, 環境技術, 3, 57-68 (1974).
 - 27) 化学工業日報社編：12996の化学品, 化学工業日報社(東京), pp. 967-982 (1996).
 - 28) 環境庁環境化学物質研究会編：環境化学物質要覧, 丸善(東京), pp. 411-413, 417-419, 504-506 (1992).
 - 29) 環境庁環境保健部保健調査室編：化学物質と環境, 昭和58年度版, 環境庁, pp. 366-367 (1983).
 - 30) 京都府公害衛生研究所編：フタル酸エステルに関する環境調査, 京都府公害衛生研究所 (1977).
 - 31) 秋田県公害技術センター：残留農薬, PCB及びPAE調査, 秋田県環境技術センター年報, 3, 207-212 (1976).
 - 32) (財)日本公衆衛生協会編：外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班中間報告書, (財)日本公衆衛生協会, pp. 78-99 (1997).

VIII 調査報告・資料

52農薬の一斉分析における固相抽出剤の検討

鈴木 雄二，木口 倫，和田 佳久，斉藤 勝美

要旨

農薬一斉分析での最適な固相抽出剤の検討を行うために、精製水と河川水を用いて、カートリッジタイプのPS-2とSPE-GLF、ディスクタイプのSDB-XC及びジクロロメタンによる溶媒抽出法により、水質に基準値・指針値が設定されている農薬と秋田県内で多量に使用されている農薬52物質の添加回収試験を行い、抽出効率や操作性について検討した。

この結果、精製水を用いた試験では、カートリッジタイプのPS-2とSPE-GLFは充填材質が異なるものの回収率や変動係数において類似した傾向を示し、材質による抽出効率の相違はみられなかった。精製水と河川水による添加回収試験結果に基づいて各抽出法の抽出効率を比較すると、PS-2>溶媒抽出>SDB-XCの順に良好と考えられ、PS-2は一部の農薬を除くと溶媒抽出法に変わる分析法として適用が可能と考えられた。ディスクタイプのSDB-XCは、再現性が悪く分析条件の検討などの課題を残した。操作性に関しては、精製水を用いた試験では各固相抽出法とも溶媒抽出法に比べて操作時間の短縮と操作の簡略化を図られたが、SS成分の多い河川水ではSS対策が必要になり操作時間の短縮や操作の簡略化はあまり期待できなかった。

1.はじめに

環境基準・排水基準項目の農薬分析には固相抽出法、ゴルフ場農薬等の多成分分析ではジクロロメタンによる溶媒抽出法をこれまで用いてきた。抽出溶媒として用いてきたジクロロメタンは平成5年3月に環境基準項目に追加指定され、また平成5年12月に水質汚濁防止の規制項目となったことから、ゴルフ場農薬等の多成分分析においても溶媒抽出法から固相抽出法への転換が必要となった。

固相抽出法による農薬の多成分分析においては、これまで河川水や水道水での分析において多くの報告例があり、固相抽出剤の捕集材質や充填タイプにより抽出（捕集）効率や操作性に違いがみられると言われている¹⁻⁴⁾。そこで、ゴルフ場農薬の他、これまで固相抽出法で行っていた環境基準・排水基準項目の農薬や秋田県において多量に使用されている農薬など52農薬について、最適な固相抽出剤を検討するために、精製水と河川水において添加回収試験を行い、固相抽出剤の抽出効率と操作性について検討するとともに、ジクロロメタンを用いたこれまでの溶媒抽出法とも比較検討したので、その結果について報告する。

2.実験方法

2.1 対象農薬

試験の対象とした農薬は、環境基準項目、要監視項目、ゴルフ場農薬等の水質に基準値・指針値が設けられている農薬と秋田県内で多量に使用されている農薬の52農薬（表-1）とした。

2.2 検討固相抽出剤

農薬分析の固相抽出剤には、シリカゲル粒子にオクタデシル基を結合させた ODS 系の充填剤とスチレンジビニルベンゼン共重合体粒子やポリメタクリレートゲルを充填したポリマー系の充填剤が一般に使用されているが、ODS 系は対象とする一部の農薬が十分回収されないことから^{1), 2)}、検討対象とした固相抽出剤はポリマー系の Sep-Pak Plus PS-2 カートリッジ (waters 製)、Excelpak SPE-GLF カートリッジ (横河アナリティカルシステムズ 製)、Empore SDB-XC デスク (3M 社製) とした。表-2 に固相剤の材質と規格を示した。

2.3 試薬

対象とした52農薬の標準品は、和光純薬工業（株）、ジーエルサイエンス（株）、林純薬工業（株）で市販している標準品を用いた。内部標準物質は、スペルコ製 Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, Perylene-d12 の 500mg/ml 混合溶液（アセトンベース）を用いた。ジクロロメタン、アセトニトリル、メタノール、アセトン及び無水硫酸ナトリウムは、関東化学残留農薬試験用、塩化ナトリウムは、関東化学特級を使用した。また、精製水は Milli-Q SP により調製した。

2.4 装置及び条件

固相抽出装置は、カートリッジタイプでは Ismatec sa 製ペリスタルテックポンプを使用した加圧型装置、ディスクタイプではシバタ科学製アスピレータ及びフィルターサバーを使用した。

表－１ 試験の対象とした農薬と GC/MS 分析モニターイオン

用途	農薬名	規制等	モニターイオン		用途	農薬名	規制等	モニターイオン	
殺菌剤	Echlomezole	D	211	183	除草剤	Napropamid	D	72	128
	Chloroneb	D	191	193		Pretilachlor	C	238	162
	Pencycuron	CD	125	180		Oxadiazon	E	258	175
	Iprobenfos(IBM)	B	91	204		Isoxathion	BD	105	177
	Tolclofos-methyl	CD	265	125		Chlornitrofen(CNP)	B	319	317
	Probenazole	C	130	103		Chlormethoxynil	E	266	313
	Fthalide	C	243	272		Bifenox	E	341	310
	Captan	D	79	149		Mefenacet	C	192	120
	Flutolanil	CD	173	145		Bensulide	CD	—	—
	Tricyclazole	C	189	162	殺虫剤	Dichlorvos(DDVP)	B	109	185
	Isoprothiolane	BD	118	162		Trichlorfon(DEP)	CD	109	79
	Mepronil	CD	119	269		Fenobucarb(BPMC)	B	121	77
	Edifenphos(EDDP)	C	109	173		Propoxur(PHC)	E	110	152
	Iprodione	CD	314	316		Carbofuran	E	164	149
除草剤	Molinate	C	126	187		Diazinon	BD	179	137
	Benfluralin	D	292	264		Dichlofenthion(ECP)	C	279	223
	Simazine(CAT)	AD	201	186		Carbaryl(NAC)	C	144	115
	Propyzamide	BD	173	175		Fenitrothion(MEP)	BD	125	109
	Chlorothalonil(TPN)	BD	264	266		Malathion	C	173	125
	Terbucarb(MBPMC)	D	205	220		Chlorpyrifos	CD	97	197
	Bromobutide	C	119	232		Isofenphos	D	58	213
	Simetryn	C	213	170		Buprofezin	C	105	172
	Esprocarb	C	222	162		Pyridaphenthion	CD	340	199
	Thiobencarb	A	100	257		EPN	B	157	169
	Pendimethalin	CD	252	191	IS1	Acenaphthene-d10		162	164
	Methyldymron	D	107	119	IS2	Phenanthrene-d10		188	160
	Butachlor	E	176	146	IS3	Chrysene-d12		240	120
	Butamifos	CD	286	200					

A：環境基準項目 B：要監視項目 C：公共水域指針農薬 D：ゴルフ場指針農薬
E：規制なし

表－２ 試験に使用した固相抽出剤

	Sep-Pak PS-2	Excelpak SPE-GLF *	Empore SDB-XC
材質	ポリスチレンジビニルベンゼン	ポリメタクリレート	ポリスチレンジビニルベンゼン
充填量・サイズ	265mg	500mg	47mm
抽出タイプ	カートリッジ	カートリッジ	ディスク

* 精製水のみ試験

表-3 GC/MSの測定条件

GC/MS	GC-17A / QP5000Ver 2
カラム	DB-5ms (j&W), 30mm × 0.25mm × 0.25 μm
キャリアガス	He
ヘッド圧	52.8 kPa
オープン温度	60°C, 2.3min-(20°C/min)-130°C-(5°C/min)-205°C, 10min-(5°C/min)-290°C, 1min
インジェクション	PTV (Programed Temperature Vaporizer) Sample Time 2.3min, 1 μl Auto Sampler(AOC-17)
インジェクション温度	50°C, 0.20min-(100°C/min)-270°C, 46.40min
インターフェイス温度	250°C
イオン化電圧	EI 70 eV

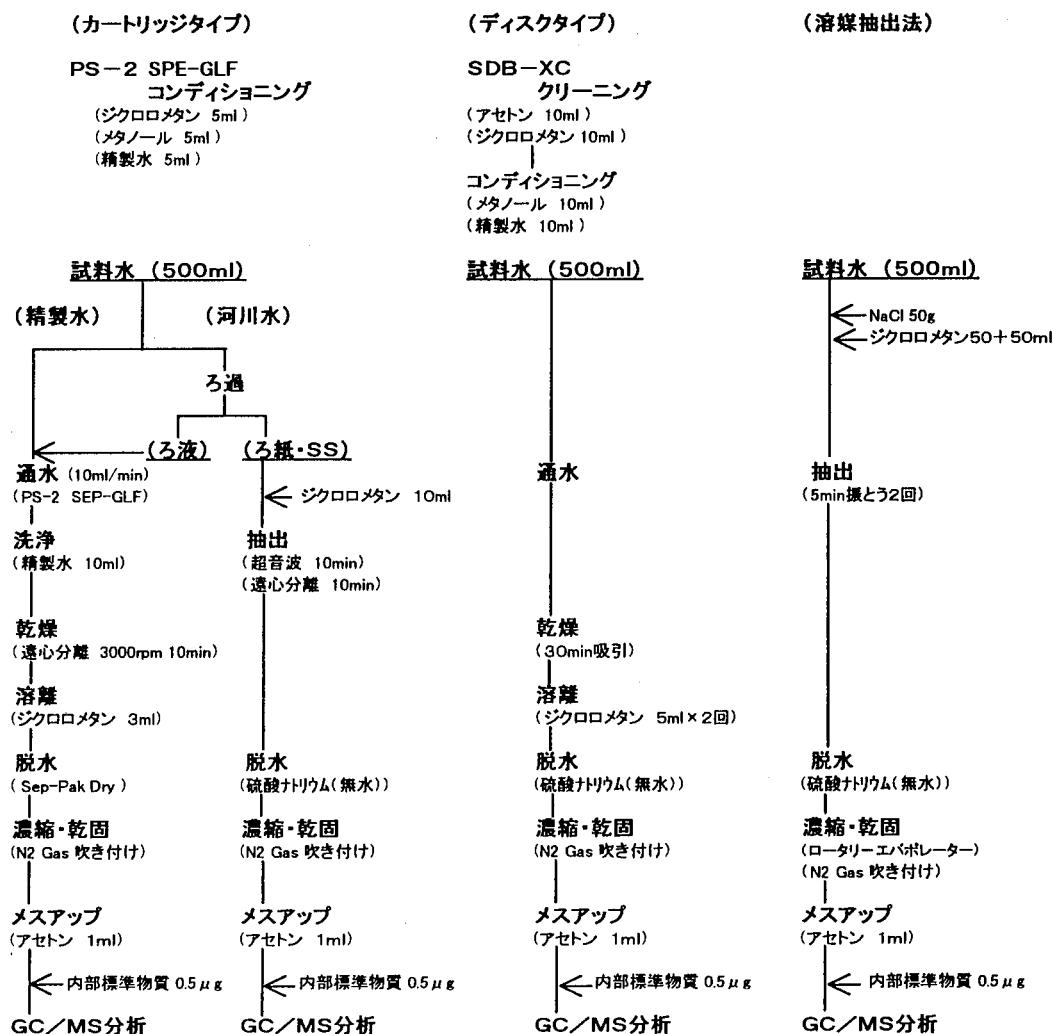


図-1 分析 方 法

ガスクロマトグラフは、島津製作所製GC-17A、質量分析計は、島津製作所製QP-5000Ver2を使用した。

GC/MS 測定では、表-3の測定条件で農薬標準混合液と内部標準物質をSCANモードで測定し、その結果からSIM測定条件を求め、定量はSIM測定を行い、Acenaphthen-d10, Chrysene-d12, Phenanthrene-d10を内部標準物質とした内部標準法を用いて行った。対象とした農薬と内部標準物質のモニターイオンは表-1とした。

2.5 添加回収試験

精製水と河川水 (pH 6.8, SS 20mg/L, COD 8.8mg/L) 500ml に、農薬の標準混合液を 5 μ g 添加した試験水を調製し、対象とした固相抽出剤 (SPE-GLF は精製水のみ) の他、ジクロロメタンによる溶媒抽出法について3回の繰り返し分析を行った。

分析方法を図-1に示した。前処理操作は抽出媒体によりそれぞれ異なっており、カートリッジタイプの固相抽出法や溶媒抽出法では上水試験法⁵⁾に準じ、デスクタ

イブの抽出法では栗山等の方法⁴⁾に準じて操作を行った。使用した河川水の水質は、SS濃度が高く、カートリッジタイプの固相抽出法では目詰まりが予想されたので試料水をろ過し、ろ液とろ紙を別々に分析した合計値を測定値とした。

3.結果

3.1 GC/MS測定

内部標準物質(5ng)を添加した52種類の農薬標準混合液(10ng)をSCANモードでGC/MS測定したときのTICクロマトグラムを図-3に示した。SCAN測定ではChlorothalonilとPhenanthrene-d10, IsopropylthiolaneとPretilachlorのピークが重なっていたが、SIM測定ではモニターイオンが異なるため定量することができた。また、測定では、PTV方式の注入装置を使用して注入口の初期温度を低くしたことから、熱分解性のあるTrichlorfonやPropoxurも定量することが

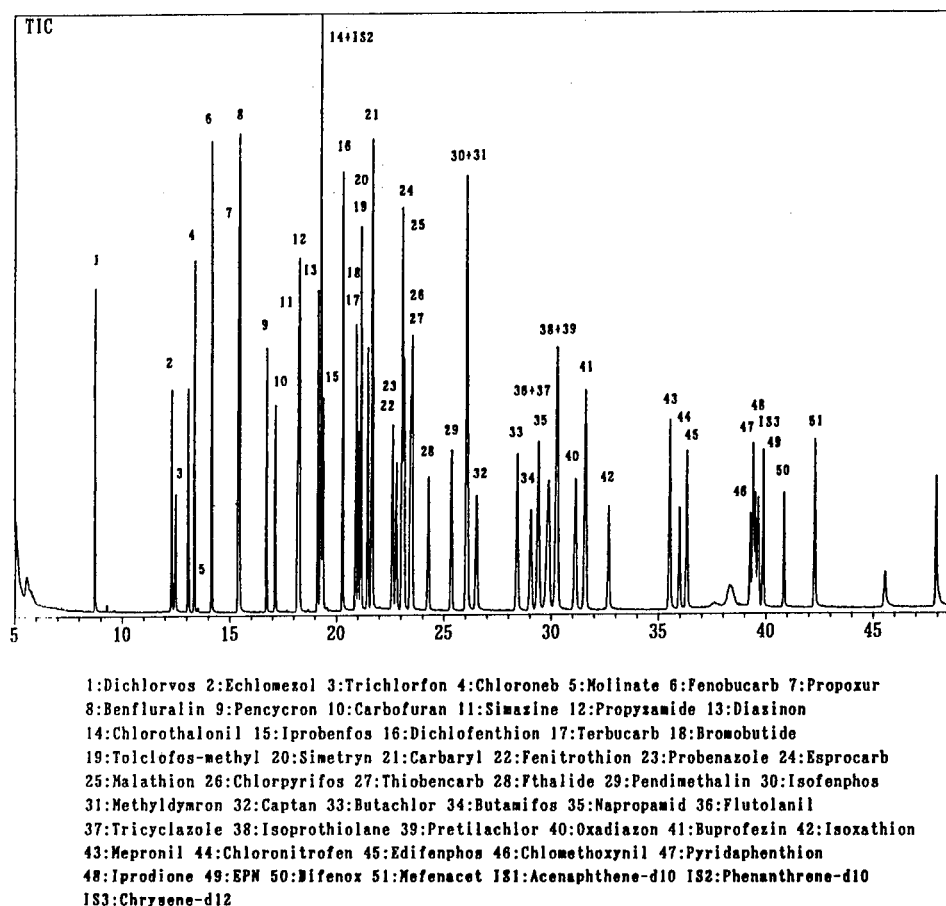


図-2 標準品のトータルイオンクロマトグラム

表-4 精製水と河川水による試験結果

No	農薬名	PS-2				SPE-GLF		SDB-XC				溶媒抽出			
		(精製水)		(河川水)		(精製水)		(精製水)		(河川水)		(精製水)		(河川水)	
		回収率%	cv(%)	回収率%	cv(%)	回収率%	cv(%)	回収率%	cv(%)	回収率%	cv(%)	回収率%	cv(%)	回収率%	cv(%)
1	Dichlorvos	107	2.3	111	0.6	109	0.2	89	10	80	17	106	1.1	111	4.5
2	Echloomezole	88	2.6	92	5.2	89	3.7	79	9.9	79	16	99	3.1	107	4.2
3	Trichlorfon	80	3.8	58	3.4	70	1.4	55	8.5	48	13	47	0.1	8	9.0
4	Chloroneb	73	3.3	72	3.4	71	3.0	70	8.8	56	15	86	2.7	84	2.6
5	Molinate	103	2.3	97	0.9	101	1.3	87	9.0	72	16	108	2.2	100	2.2
6	Fenobucarb	103	2.7	56	5.4	101	1.3	84	8.1	42	15	49	15	4	0.1
7	Propoxur	108	2.4	24	20	107	0.7	89	8.1	25	10	28	17	4	0.1
8	Benfluralin	74	1.4	74	5.3	74	8.7	80	9.0	60	9.4	67	12	54	8.4
9	Pencycuron	104	2.9	99	2.0	99	4.2	94	9.3	94	13	97	4.9	72	9.5
10	Carbofuran	118	2.6	16	8.7	119	1.0	93	8.6	18	3.8	16	16	13	0.1
11	Simazine	95	1.6	98	1.4	94	0.6	82	9.5	78	16	91	0.6	93	2.9
12	Propyzamide	120	4.7	141	1.1	122	1.7	93	9.7	106	15	120	2.5	113	5.5
13	Diazinon	95	1.4	101	3.4	92	2.6	85	10	87	14	102	1.6	111	2.9
14	Chlorothalonil	97	4.3	87	1.9	92	3.2	87	7.8	70	7.1	112	4.6	90	1.1
15	Iprobenfos	110	2.7	117	1.8	108	1.7	88	9.9	99	15	110	2.4	115	3.0
16	Dichlofenthion	76	1.7	82	2.7	75	5.4	80	9.4	75	14	101	0.9	98	2.6
17	Terbucarb	78	3.1	74	2.4	73	1.6	77	9.3	64	18	75	2.4	47	9.3
18	Bromobutide	111	3.0	111	0.6	108	1.7	90	9.6	92	14	111	2.8	110	3.0
19	Tolclofos-methyl	80	1.9	85	3.6	79	3.4	79	9.7	75	15	102	1.3	96	2.3
20	Simetryn	93	1.5	90	1.4	89	0.5	85	8.3	79	18	85	1.4	87	2.4
21	Carbaryl	110	3.3	10	2.0	110	0.6	92	8.1	4	1.0	11	11	10	1.5
22	Fenitrothion	110	3.9	111	6.1	112	2.6	97	8.4	95	14	118	2.0	110	4.9
23	Probenazole	102	2.6	102	2.4	99	0.9	85	9.3	101	16	107	1.7	106	4.7
24	Esprocarb	73	2.0	78	2.3	70	2.4	79	9.5	76	16	85	3.8	85	3.2
25	Malathion	114	2.7	114	2.2	118	1.8	95	10	96	14	115	2.0	121	3.9
26	Chlorpyrifos	92	3.8	98	3.4	89	4.3	87	9.9	103	14	117	3.4	109	4.4
27	Thiobencarb	86	1.5	87	2.9	83	1.5	87	10	92	15	99	3.7	100	3.2
28	Fthalide	94	4.6	94	1.6	90	2.1	82	9.6	78	14	105	5.8	93	2.5
29	Pendimethalin	81	1.7	86	4.9	83	4.1	83	7.2	73	11	90	3.1	79	1.4
30	Isofenphos	99	3.1	104	5.0	96	2.9	88	9.6	112	14	111	1.5	114	3.9
31	Methyldymron	97	0.9	63	11	80	2.2	86	11	55	12	108	4.0	74	0.9
32	Captan	101	3.4	91	2.2	99	1.3	84	9.5	68	12	101	1.8	63	2.3
33	Butachlor	90	1.5	95	3.6	88	2.8	84	9.3	89	14	114	2.1	106	4.4
34	Butamifos	96	1.6	96	7.9	97	4.1	88	8.0	104	14	103	0.6	102	5.4
35	Napropamid	113	3.2	111	0.9	107	2.4	91	11	92	16	114	5.1	109	5.1
36	Tricyclazole	116	1.3	127	3.4	111	2.4	91	11	106	18	117	3.0	119	5.1
37	Flutolanil	122	4.0	114	2.1	122	2.1	97	11	116	17	129	1.0	126	4.3
38	Pretilachlor	120	2.8	91	4.6	115	2.9	88	12	84	16	129	4.3	104	4.1
39	Isoprothiolane	97	0.6	114	2.1	97	3.2	100	11	111	17	106	1.1	126	5.3
40	Oxadiazon	87	0.9	84	4.5	79	3.5	83	11	95	16	105	3.4	109	6.6
41	Buprofezin	100	0.6	93	5.3	90	4.0	93	11	103	17	112	3.2	118	5.0
42	Isoxathion	104	1.0	102	4.0	104	4.6	96	9.9	97	18	118	1.5	117	6.2
43	Mepronil	123	1.6	119	0.7	123	1.8	98	10	105	16	87	3.2	126	3.3
44	Chlornitrofen	90	2.2	92	8.7	93	4.5	89	8.2	82	12	103	2.6	91	3.1
45	Edifenphos	117	1.7	116	5.2	116	2.1	99	11	108	16	118	3.2	113	3.6
46	Chlormethoxynil	94	2.2	88	7.8	98	4.2	89	6.7	82	14	103	0.5	81	1.6
47	Pyridaphenthion	108	1.8	100	6.5	111	2.4	91	8.4	102	14	122	3.3	114	2.3
48	Iprodione	106	2.1	94	2.0	103	1.6	87	9.8	75	15	91	3.1	71	5.7
49	EPN	101	2.0	100	5.5	104	4.2	96	9.5	95	15	112	2.2	99	2.9
50	Bifenox	91	1.8	82	7.8	92	4.2	88	7.3	77	14	96	1.3	70	2.6
51	Mefenacet	112	2.5	111	2.2	114	1.7	90	9.7	102	15	128	2.7	120	3.1

できた。しかし、Bensulide は、カラムでの分離が確認できず、SCAN モードでは検出することが出来なかった。このため、Bensulide に対する SIM 測定の設定ができず、定量は行わなかった。

3.2 添加回収試験

各抽出法による精製水と河川水の試験結果を表-4 に示した。

PS-2 は、精製水の試験では測定したすべての農薬に対し、70%以上の回収率が得られた。河川水の試験では、Trichlorfon 等の6農薬で回収率が大きく低下し、回収率は70%に達しなかった。変動係数は、精製水の試験では各農薬とも4.7%以下であった。河川水の試験では、回収率の悪い2農薬(Propoxur、Methyldymron)で10%を超したが、これらを除くと8.7%以下であった。

SPE-GLF は、PS-2 と同様に測定したすべての農薬で

70%以上の回収率が得られた。変動係数は、Benfluralin で 8.7%と大きめであったが、これを除くと 5.4%以下であった。

SDB-XC は、精製水の試験では Trichlorfon を除き 70%以上の回収率が得られた。しかし、河川水の試験では、回収率が農薬の種類により大きく異なり、Trichlorfon 等の 10 農薬では回収率が 70%に達しなかった。変動係数は、精製水の試験では 12%以下、河川水の試験では 18%以下とどちらも大きく、河川水の試験では大部分の農薬で 10%を超した。

溶媒抽出法は、精製水の試験では農薬の種類により回収率が大きく異なり、回収率が 70%に達しなかった農薬は Trichlorfon 等の 6 農薬で、一部の農薬についてはほとんど回収できなかった。河川水による試験では、一部の農薬で回収率が精製水の場合と比べて低下したが、大部分の農薬で大きな変化はみられなかった。回収率が 70%に達しなかった農薬は、精製水の試験でみられた Trichlorfon 等の 6 農薬の他、Terbucarb, Captan の 2 農薬であった。変動係数は、精製水の試験において回収率の悪い 5 農薬で 10%を超したが、これらを除くと 5.8%以下であった。河川水の試験ではすべての農薬で 9.5%以下であった。

4 考察

4.1 抽出効率の検討

精製水の試験では、カートリッジタイプの PS-2 はスチレンジビニルベンゼン共重合体粒子、SPE-GLF はポリメタクリレートゲルと充填材質は異なっているが、測定した 51 農薬の全てにおいて 70%以上の回収率が得られ、個々の農薬においてもほぼ同じ回収率であること、変動係数においても大きな相違がみられないことから、捕集材質による相違はないと考えられる。ディスクタイプの SDB-XC は、Trichlorfon を除くすべての農薬で 70%以上の回収率が得られ、固相抽出剤の適用が可能と考えられる農薬数では PS-2 や SPE-GLF と大差がない。しかし、水に対する溶解度が 120g/L⁶⁾と大きく、オクタノール分配係数が小さい Trichlorfon で回収率が悪いこと、各農薬の回収率が PS-2 や SPE-GLF に比べ低いことから、個々の農薬に対する抽出効率では PS-2 や SPE-GLF に劣るものと考えられる。変動係数では、PS-2 と SPE-GLF は全ての農薬において 10%以下であるが、SDB-XC は変動係数が 10%を超す農薬が多く、再現性の面でも PS-2 と SPE-GLF に劣ると考えられる。SDB-XC は捕集材質がスチレンジビニルベンゼン共重合体粒子で PS-2 と同じ材質を使用しているが、充填タイプが異なることから抽出形態や前処理方法も異なり、抽出効率や再現性に差が生じたものと考えられる。

各固相抽出法とジクロロメタンによる溶媒抽出法を比較すると、カートリッジタイプの PS-2 と SPE-GLF は溶

媒抽出法（回収率の悪い農薬を除く）に比べ回収率が大部分の農薬で低い傾向にあるものの、回収率 70%以上の農薬数が多く、総合的にみて溶媒抽出法より優れていると考えられる。また、PS-2 と SPE-GLF の変動係数は、溶媒抽出法の変動係数（回収率の悪い農薬を除く）とほぼ同じ範囲にあり、再現性においても溶媒抽出法に比べて劣るものではない。ディスクタイプの SDB-XC は、PS-2 と SPE-GLF と同様に、溶媒抽出法に比べて回収率 70%以上の農薬の数が多いものの、回収率はかなり低く（溶媒抽出法での悪い農薬を除く）、変動係数も大きいことから、総合的にみて溶媒抽出より劣ると考えられる。

河川水による試験では、PS-2 と SDB-XC は農薬の種類により回収率に大きな差がみられ、回収率が特定の農薬で大きく低下していることから、PS-2 と SDB-XC の回収率の傾向は類似していると考えられる。しかし、回収率 70%以上の農薬数は PS-2 が 45、SDB-XC が 41 農薬であることから、抽出剤の適用が可能と考えられる農薬数では SDB-XC がわずかに劣る。また、SDB-XC は PS-2 に比べて、大部分の農薬（回収率の悪い農薬を除く）において回収率は低下する傾向がみられることから、個々の農薬に対する抽出効率でも PS-2 に劣るとものと考えられる。PS-2 は各農薬（回収率の悪い農薬を除く）で、精製水とほぼ同じ回収率を SS の多い河川水でも得ているが、SDB-XC は多くの農薬で回収率に増減がみられることから、PS-2 に比べ河川水中の SS やマトリックスにより影響を受けるものと考えられる。再現性については、PS-2 は回収率の悪い一部の農薬を除くと変動係数が 10%以下と良好であったが、SDB-XC は各農薬において変動係数が大きく、精製水の試験と同様に PS-2 よりも再現性に劣ると考えられる。

各固相抽出法とジクロロメタンによる溶媒抽出法を比較すると、回収率が 70%以上の農薬数は溶媒抽出法とほぼ同じであるが、各農薬の回収率の面では PS-2 は溶媒抽出法（回収率の悪い農薬を除く）と大きな相違がみられず、溶媒抽出法に比べて劣るものではないと考えられる。しかし、SDB-XC は多くの農薬で回収率が低いことから、個々の農薬に対する抽出効率の面では溶媒抽出法に劣るものと考えられる。再現性では、PS-2 は回収率の悪い一部の農薬を除くと変動係数が溶媒抽出法とほぼ同じ範囲にあることから溶媒抽出法に劣るものではないと考えられる。しかし、SDB-XC は変動係数が大きく、精製水の試験と同様に再現性の面でも劣ると考えられる。

4.2 操作性の検討

固相抽出法の操作性を抽出時間、使用溶媒量、操作の簡略化の観点から溶媒抽出法を基準として検討した。抽出時間に関しては、精製水の試験では、ディスクタイプの SDB-XC はカートリッジタイプの PS-2 や SPE-GLF に比

べて捕集剤の乾燥に長時間を要したが、通水や溶離操作を短時間で行うことができ、抽出に要する時間を最も短縮することができる。PS-2 と SPE-GLF は、抽出時間に対して通水時間の占めるウェイトが大きく、試験では 500ml を 10ml/min の通水速度で操作を行ったことから比較的長時間かかり、溶媒抽出法に比べて抽出時間の短縮はあまり期待できない。しかし、通水量を適切に選定することによって通水時間の短縮が可能であり、通水を行っている間には特に操作がないことから、この時間を効率的に使用できるものと考えられる。河川水の試験では、SS による目づまりのため、ディスクタイプの SDB-XC のにおいても通水に長時間を要し、PS-2 においてはろ過処理を行ったことから、溶媒抽出法と比較し抽出時間の短縮はできない。しかし、SDB-XC はディスクタイプのため、ろ過助剤の使用やろ過操作と通水操作を同時に行うことが可能であり、抽出時間の短縮が可能になると考えられる。

使用溶媒量では、固相抽出法は規制溶媒をディスクのクリーニング、カートリッジのコンディショニングと農薬の溶離操作に使用するのみで、その使用量は、PS-2、SPE-GLF 及び SDB-XC と溶媒抽出法に比較して大幅に削減できる。

固相抽出法の前処理は、クリーニングとコンディショニング、通水及び溶離の操作で、溶媒抽出法の操作に比べ簡単である。特に、カートリッジタイプの PS-2 や SPE-GLF は、コンディショニング、溶離等の操作が簡単でしかも安定した再現性が得られる。しかし、SDB-XC は、ディスクタイプの抽出形態のため通水速度が速く、少量の溶媒を用いて減圧状態で溶離操作を行うことから、カートリッジタイプの PS-2 や SPE-GLF に比べて操作に熟練を要するものと考えられる。また、固相抽出は、精製水の前処理では操作性が良かったが、SS 濃度の高い試料では通水操作においてろ過処理やろ過助剤の使用等の SS 対策が必要で、操作が煩雑となり簡略化はあまり期待できないものと考えられる。

5. まとめ

52 農薬一斉分析における最適な固相抽出剤を検討するため、カートリッジタイプの PS-2 と SPE-GLF、ディスクタイプの SDB-XC 及びジクロロメタンによる溶媒抽出法による添加回収試験を行い、抽出効率や操作性について検討した。その結果は、以下のとおりであった。

1 精製水を用いた試験では、PS-2 と SPE-GLF は充填材質の異なるが回収率や変動係数において類似した傾向を示し、材質による抽出効率の相違はみられなかった。

2 ディスクタイプの SDB-XC は、精製水と河川水の試験で再現性が悪く分析条件の検討などの課題を残し

た。

3 精製水と河川水による試験結果に基づいて各抽出法の抽出効率を比較すれば、PS-2 > 溶媒抽出 > SDB-XC の順に良好と考えられ、PS-2 は一部の農薬を除くと溶媒抽出法に変わる分析法として使用が可能と考えられた。

4 各固相抽出法は、溶媒抽出法に比べて使用溶媒量を大きく削減できた。また、各固相抽出法は、精製水を用いた試験では溶媒抽出法に比べて操作時間の短縮や操作の簡略化が図られたが、SS 成分の多い河川水では SS 対策が必要になり操作時間の短縮や操作の簡略化はあまり期待できなかった。

参考文献

- 1) 森口泰男, 塩出貞光, 竹中勝信, 福島実, 藤田忠雄, 山口之彦: C18 結合型シリカゲルを用いた固相抽出法による農薬の分析に対する一考察, 水道協会雑誌, 63, 39-48, (1994)
- 2) 山口之彦, 福島実: キャピラリー GC・MS を用いた河川水中の農薬の一斉分析について, 大阪市立環境科学研究所報告, 57, 85-94, (1995)
- 3) 三戸部英子, 土田由里子, 田辺顕子, 村山等, 坂井正昭: 固相抽出-GC/MS 法による水中農薬の一斉分析について, 新潟県衛生公害研究所年報, 10, 85-90, (1994)
- 4) 栗山清治, 柏原督弘: ディスク型固相抽出の農薬分析への応用, 環境化学, 5, 807-819, (1995)
- 5) 日本水道協会: 上水試験方法 (1993 年版), 日本水道協会, pp325-332, (1995)
- 6) 上杉康彦, 上路雅子, 腰岡政二: 第 3 版 (1997) 最新の農薬データブック, ソフトサイエンス社 pp409, (1997)