



## 2.3 試薬等

農薬標準品：和光純薬工業製及び関東化学製残留農薬試験用

溶出溶媒（アセトン、アセトニール、酢酸エチル、メチルアルコール、ヘキサン）

：和光純薬工業製および関東化学製残留農薬試験用

内標準物質（フルオランテン-d<sub>10</sub>、アセフェン-d<sub>10</sub>）

：CIL製

河川水：多摩川（多摩川原橋下）で採水

精製水：Barnstead NANO pure により調製

## 2.4 使用固相等

ポリスフィンジビニルベンゼン系：Empore SDB-XD 47mm

カーボン系：Empore Carbon Disk 47mm  
（共に3M社製）

ガラス繊維ろ紙(SS除去用)：GF/B 60mm

（ワットマン社製）

## 2.5 実験操作

分析はGC/MS法またはHPLC法で行うため、それぞれの分析機器別に標準溶液の調製及び固相抽出操作を行った。

### 2.5.1 標準溶液の調製

各農薬標準試薬をアセトン、ヘキサン等適当な溶媒で溶解し1000 mg/l標準原液を調製した。

GC/MS分析用には各標準原液を混合後N<sub>2</sub>ガスで濃縮し、1000mg/l添加用混合標準溶液を調製した。N<sub>2</sub>ガスによる濃縮を行う理由は、添加回収試験時に検水中の有機溶媒量増加により一部農薬の回収率が低下するとの報告<sup>2)</sup>があり、溶媒量をできるだけ少なくするためである。また、混合標準溶液及び内部標準物質（フルオランテン-d<sub>10</sub>及びアセフェン-d<sub>10</sub>）を使用し、0～5 mg/l検量線用標準溶液を調製した。

HPLC分析用には各標準原液を混合後アセトニールで希釈し、添加用混合標準溶液100mg/lを調製した。また混合標準溶液及び90%アセトニール<sup>3)</sup>で検量線用標準溶液0～1mg/lを調製した。

### 2.5.2 固相抽出操作

ディスク型固相を用いた水中農薬抽出操作のフローチャートを図1、2に示した。

検水は、河川水に上記の添加用混合標準溶液を添加したものを使用した。なお、HPLC法で分析する検水は塩酸を用いてpHを3.5に調整した。河川水中のSS分をろ過するため、ガラス繊維ろ紙をディスク型固相の上に重ねて使用し、溶出時にはディスク型固相の下に重ねてSS分に吸着した農薬類の溶出を行った。

GC/MS法対象農薬の抽出操作では、ディスク型固相としてEmpore SDB-XD及びEmpore Carbon Diskの2種類の固相を重ねて使用した。また溶出時には固相の上下関係を逆にして溶出操作を行う、いわゆる、バックフラッシュ溶出を行った。さらに固相及びガラス繊維ろ紙は通水後の通風乾燥に加え、吉田<sup>4)</sup>の温風乾燥法を参考にして温風乾燥を行った。これにより溶出後の脱水操作は省略できた。

HPLC法対象農薬の場合、すべての対象農薬がSDB-XDで

捕集、溶出可能であるため、ディスク型固相としてこの一種類だけを使用した。なお、HPLC分析に用いる溶離液は水を相当量含んでいるため、サンプルの抽出操作時に通風乾燥以外の脱水操作は不要である。

### 2.5.3 装置および分析条件

GC/MS分析はフルオランテン-d<sub>10</sub>及びアセフェン-d<sub>10</sub>を内部標準物質に用いSIM法で行った。分析条件は表2に示した。

HPLC分析条件<sup>3)</sup>は表3に示した。

表2 GC/MS分析条件

|                 |  |
|-----------------|--|
| GC/MS           | : HP6890 + HP5973MSD (HEWRETT PACKARD) |
| GC Column       | : DB-17 (J&W) 15m × 0.25mm × 0.25μm    |
| Carrier Gas     | : He                                   |
| Flow rate       | : 1.0ml/min Constant                   |
| Oven Temp.      | : 50 (1min)-10 /min-250                |
| Inj. Mode       | : Splitless (purge on at 1min)         |
| Inj. Vol.       | : 1μl                                  |
| Inj. Temp.      | : 220                                  |
| Interface Temp. | : 250                                  |
| Source Temp.    | : 210                                  |
| Ionization      | : EI 70eV                              |

表3 HPLC分析条件

|           |  |
|-----------|--|
| HPLC      | : Waters 510 + UV 490  |
| Column    | : Wakosil Agri-9 4.6mm × 250mm   |
| Eluent    | : CH <sub>3</sub> CN/50mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pH3.7)<br>=35/65(v/v) Added0.01%EDTA-2Na |
| Flow      | : 1.0ml/min at 45  |
| Inj. Vol. | : 20μl   |
| Detection | : UV 230, 240, 270 nm  |
|           | アシュラム…………… 270nm   |
|           | 柿シロ銅…………… 240nm  |
|           | トリクロロメチルメチルピロリジン…………… 230nm  |

### ヘクスリト分析時

|           |  |
|-----------|--|
| Eluent    | : CH <sub>3</sub> CN/50mM KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (pH3.7)<br>=45/55(v/v) Added0.01%EDTA-2Na |
| Flow      | : 1.0ml/min at 35  |
| Detection | : UV 230nm   |

### 3 結果

#### 3.1 GC/MS

GC/MSで分析可能な36物質についての結果を図3に示した。大部分の農薬で回収率は80~115%であり、CV値は5~15%であった。

なお、DEPについては上記のGC/MS条件では検出されず、熱分解によると思われるジクロロベンゼンが検出された。このため、注入口温度を100℃として再度測定を行ったが、安定した回収率が得られなかった。

また、ベンズリンは公定法ではGCまたはGC/MS法で規定されているが検出されず、HPLC法を用いた。

#### 3.2 HPLC

GC/MS分析が困難な6物質についてはHPLC分析を行ったが、その結果を図4に示した。杯シロ銅、トリクロロベンゼン及びメコプロップでは良好な回収率が得られたが、アシュラム、チラム及びベンズリンでは回収率が50~60%とやや低かった。CV値は6物質全てが5~10%の範囲にあった。

### 4 まとめ

環境基準、排水基準、ゴルフ場暫定指針対象農薬について公定法の多成分同時分析法では43物質のうち、試料の前処理法として逆相系シリカゲルの固相抽出法によるものが36物質、活性炭カラムの固相抽出法によるものが2物質、溶媒抽出法によるものが4物質、試料を直接減圧濃縮するものが1物質と規定されている。

本検討では43物質のうち41物質はシリカゲル系ディスク型固相(SDB-XD)により捕集・抽出が可能であった。また、捕集不可能なメタジロ銅、アセフェートはカーボン系ディスク型固相(Carbon Disk)で捕集・抽出することが可能であった。

また43物質のうち36物質がGC/MS法により、6物質がHPLC法によりそれぞれ検出可能であった。

本検討の結果、GC/MS法で検出可能な36物質については同一の前処理方法、分析条件で同時分析出来ることがわかった。本法を用いることで、公定法と比べてより簡便かつ迅速に分析可能であり、分析業務の効率化に寄与することができると思われる。

DEPは、熱分解のため他成分とは別のGC/MS分析条件で分析しなくてはならず、回収率も不安定であったが、加圧注入法<sup>5)</sup>やメコプロップ注入法<sup>6)</sup>についての報告があり、今後検討を実施する予定である。

HPLC法で検出可能な6物質のうちアシュラム、チラム及びベンズリンの3物質はやや低い回収率が問題であり、今後の検討課題としたい。

### 文献

- 1) 柴田幸雄, 関昌之, 黒沢康弘: ディスク型固相抽出による水中の農薬分析法の検討(1), 川崎市公害研究所年報 25, 49-55 (1999)
- 2) ジー・エル・サイエンス(株), 住友シリカ(株): 環境リスクアセスメントのための固相抽出法の有効利用について, '98分

- 3) 上森仁志, 吉田貴三子, 福本正巳, 近藤孝一, 松浦脩治: シリカゲルを用いた高速液体クロマトグラフィーによるゴルフ場使用農薬の同時定量, 分析化学, 44 (6), 443-447 (1995)
- 4) 吉田政治: 水中農薬のディスク型固相抽出法による迅速分析, 大阪府監視センター所報 18, 37-41 (1997)
- 5) 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(4), 807-819 (1995)
- 6) 鈴木 茂: ガスクロマトグラフィー/化学イオン化質量分析による大気中アセフェート及びトリクロロベンゼンの分析, 分析化学, 44(1), 41-48 (1995)

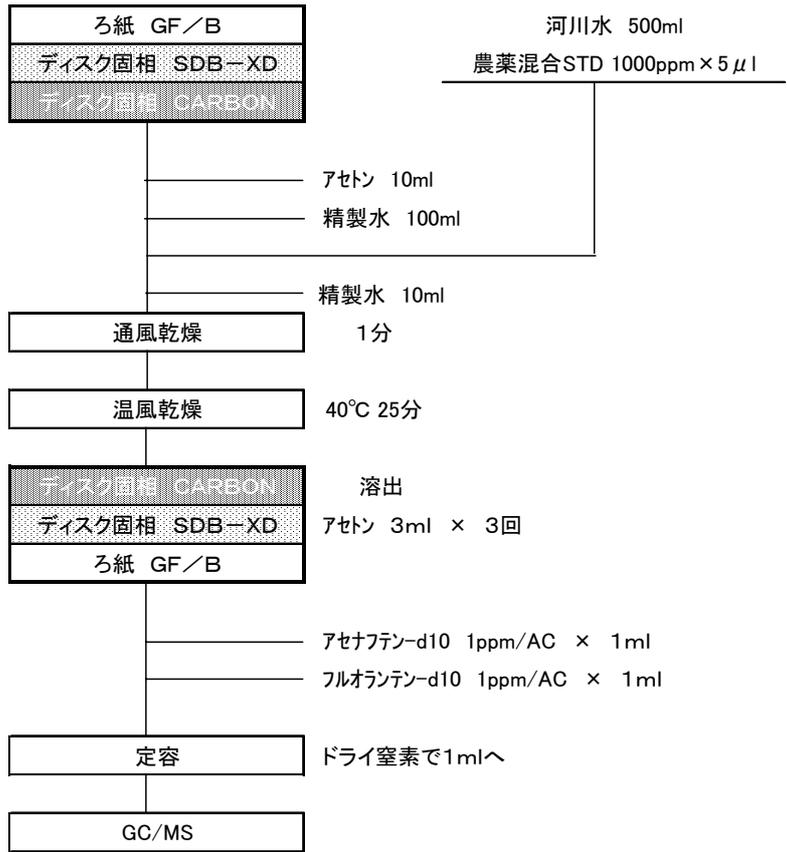


図1 固相抽出操作(GC/MS)

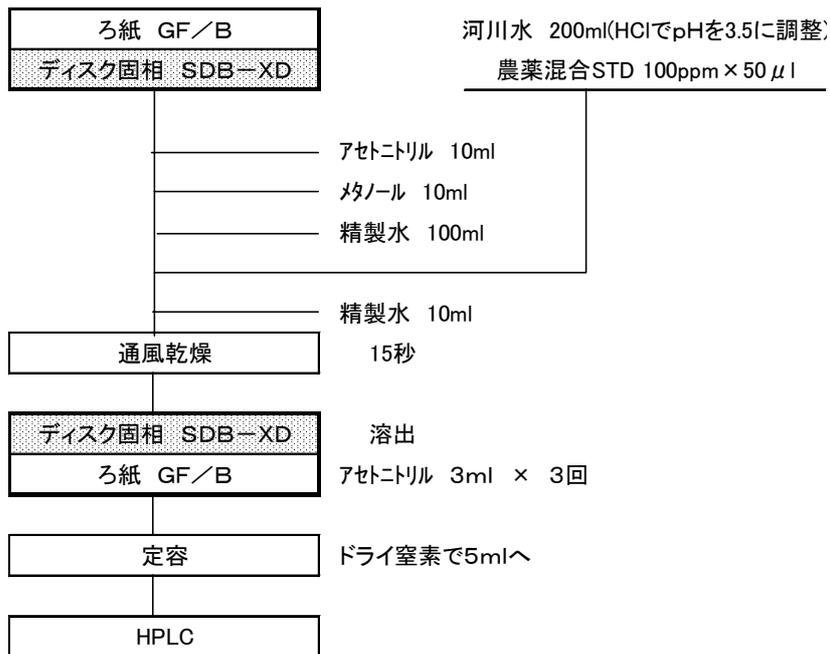


図2 固相抽出操作(HPLC)

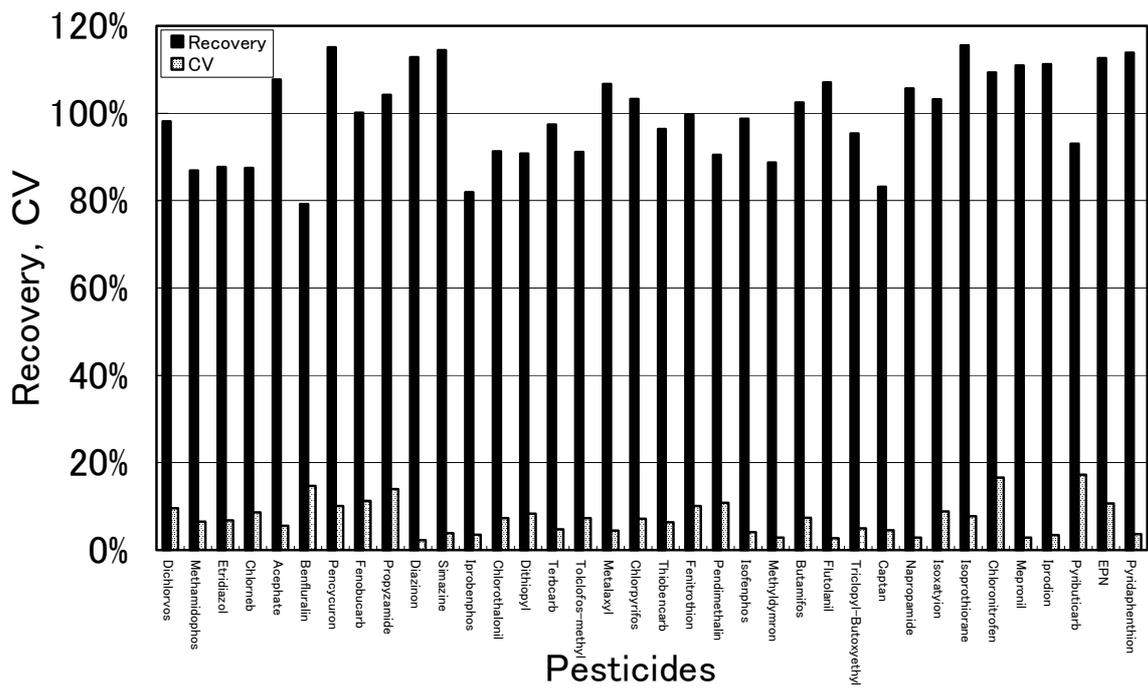


图3 添加回收实验结果 (GC/MS)

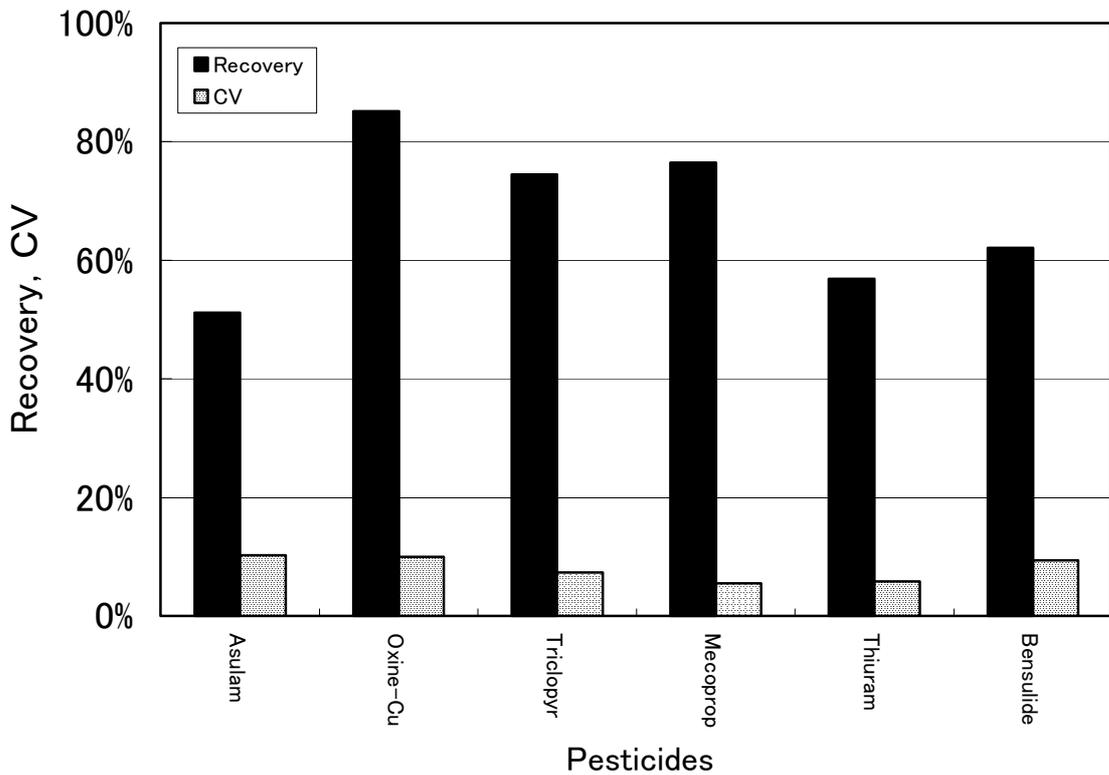


图4 添加回收实验结果 (HPLC)