

図-8(2) NPE15とDBSを混合した場合の経過時間と泡高の関係

(2) 非イオン界面活性剤(C12AE9、NPE10)と陰イオン界面活性剤(DBS)

非イオン界面活性剤は 3.1.4 の結果より、起泡力の高かった C₁₂AE₉と NPE₁₀ を選択し、2試料とも最小発泡濃度限界以下である 0.01mg/L とし、DBS は各々0.05、0.1mg/L になるように添加し、共存下における発泡の状態を観察した。結果は図9、10に示すようにいずれの組合せにおいても相乗(相加)効果が認められ、特に水温が 23℃の場合、振とう直後は泡の高さは1mm を示し、DBS が 0.05mg/L 程度の共存で C₁₂AE₉、NPE₁₀とも 0.05mg/L の場合の起泡力と一致した。

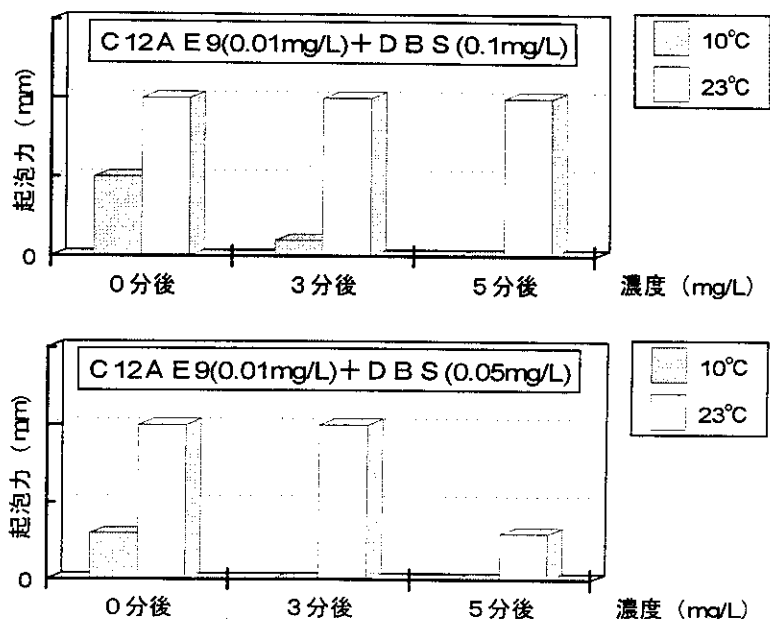


図9. 非イオン界面活性剤(AE系)と陰イオン界面活性剤の共存下における相乗効果

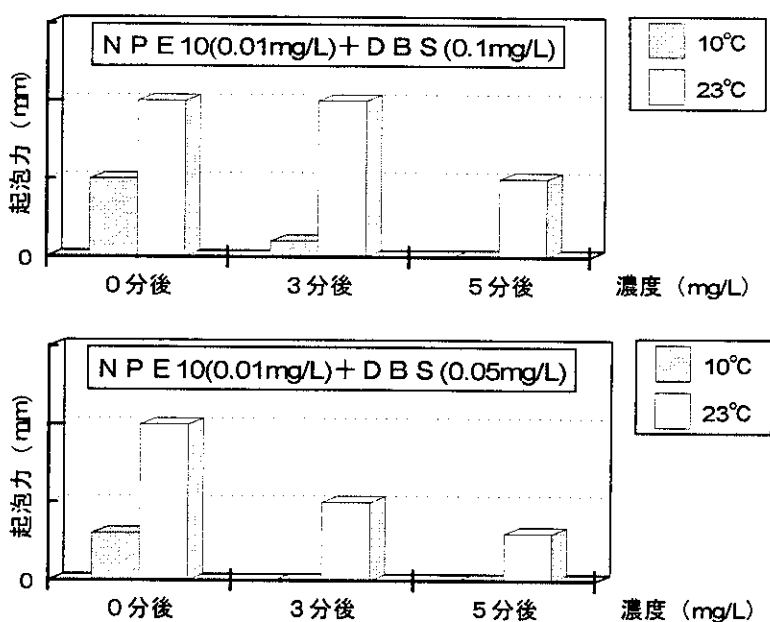


図10. 非イオン界面活性剤(NPE系)と陰イオン界面活性剤の共存下における相乗効果

以上のことから、非イオン界面活性剤のみ又は陰イオン界面活性剤のみに比較して、異なる界面活性剤が混合すると気泡力あるいは安定性が相加あるいは相乗的に増加する傾向があることは明らかである。このことで自然環境水におけるような混合系ではエアレーションが引き起こされる場所において、20～30年前に発生した発砲の問題が再発する可能性が示唆された。

3.2 実態調査

本研究を分担した各機関における環境水、下水処理水あるいは水道処理過程の水について、非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤の調査結果を表3に示す。

非イオン界面活性剤では以下のような結果であった。河川水99カ所での調査では、不検出箇所数53カ所で53%、全体の平均濃度は0.067mg/lであった。これに対して、地下水は測定していない。一方、発生源に近い下水36試料について検討すると、不検出は3試料にすぎず下水中にほとんど存在すると考えられ、その濃度も0.21mg/lの値を示していた。また、浄水では、24試料中不検出数が19試料であった。一方、検出数5試料でその検出率は20%を占め、その平均濃度は0.004mg/lであった。これに対して、浄水処理過程では、原水で0.002mg/l以下の定量下限では、種々の処理条件でも検出することはできなかった。

発泡性の検討では、河川水において6試料中3試料で認められ、平均1mmであった。これに対して、排水では、全試料のうち1試料を除く35試料で確認され、その値も6.5mm近い値であり、河川水と明確に差が認められた。しかしながら、某下水処理施設における2次処理、高度処理、沈殿処理水では、4または3mg/lの排水処理以前の水が0.3及び0.6mg/lと1/13から1/5程度に減少していることを示した。また、浄水処理水では、いずれの試料でも発泡性を確認することはなかった。

陰イオン界面活性剤では119河川水中102の河川で検出され、その平均濃度は0.1mg/lであった。一方、下水では全ての試料で検出され、その濃度は1.5mg/l近い値を示した。

表3 環境水、下水および浄水における非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤の存在状況

		非イオン		陰イオン	
		[mg / l]	発泡性[mm]	安定性[mm]	[mg / l]
河川水	総数	99	6	6	119
	不検出数	53	3	3	17
	検出数	46	3	3	102
	平均	0.067	1.1	0.85	0.108
地下水	総数	0	0	0	12
	不検出数	0	0	0	12
	検出数	0	0	0	0
	平均	0	0	0	0
下水	総数	36	36	35	36
	不検出数	3	1	29	0
	検出数	33	35	6	36
	平均	0.208	6.471	0.229	1.464
下水の各種処理水	総数	4	3	3	5
	不検出数	0	0	1	0
	検出数	4	3	2	5
	平均	0.01~0.4	0.4~0.6	0~0.03	0.09~0.2
浄水	総数	24	—	—	24
	不検出数	19	—	—	13
	検出数	5	—	—	11
	平均	0.004	—	—	0.03
沈殿水	総数	5	2	2	5
	不検出数	2	2	2	0
	検出数	3	0	0	5
	平均	0.108	0	0	0.534

4. 結論

発泡性については以下のものであった。

- (1) マイルス法による試験では、ノニオンの発泡限界は 0.05～0.1ppm であり、ノニオンはアニオンよりも約 3～10 倍、起泡力に優れていた。また、ノニオンとアニオンの共存下ではおのおのが単独で存在する場合に比べて起泡力、安定度ともに増大した。

EO 付加モル数は 15 程度が最も起泡力に優れていた。よって上記の発泡特性と実際の環境動態を踏まえて界面活性剤の基準値を見直し、現在の基準値である 0.2mg/L 以下に定める必要があるといえる。

- (2) ロスマイルス法以外の方法による試験を実施した結果、次のような知見を得た。

C₁₂AE₉、NPE₁₀とも EO の付加モル数が 10 程度のとき、起泡力は一番高く、最小発泡濃度限界は 23℃で 0.01～0.03mg/L となっていた。しかし、泡の高さ1mm 以上を発泡限界とした場合の濃度は 0.05～0.1mg/L (23℃において)であり、実験方法の違いはあるがロスマイルス法による北海道大学の資料とほぼ一致していた。又、非イオン界面活性剤の発泡性は水温の違いによる影響が大きいことが確認できた。

非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の共存状態において、両者とも最小発泡限界濃度以下の組合せ、即ち非イオン界面活性剤 0.01mg/L、陰イオン界面活性剤 0.05mg/L で発泡が確認され、両者による相乗(相加)効果が認められた。以上の結果から、早急に発泡性の定義を明確にする必要があると考えられる。

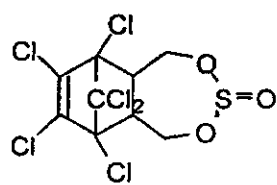
- (3) 今後の課題としては、発泡の観点から、非イオン界面活性剤を規制するには他の界面活性剤との相乗(相加)効果を考慮する必要がある。しかしながら、非イオン界面活性剤をトータルとして測定する方法としてはコバルト錯体法(PAR 法)があるが、その定量下限が 0.02mg/L 程度になっているものの、全ての非イオン界面活性剤(エーテル型)を測定できない欠点を有しており、今後の課題となっている。したがって、界面活性剤を種類ごとに濃度規制する考え方よりも、総合的な指標としての発泡性を規制の指標とすることも有効である。但し、発泡性の指標は若干不明確な結果になる可能性があるため、測定方法について検討する必要がある。

V. 有機化合物一斉測定法の検討

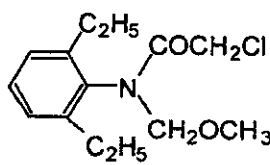
1. ベンゾエピン、マラソン、マラソンオキソン、アラクロール、トリフルラリン

固相抽出-GC/MS 法

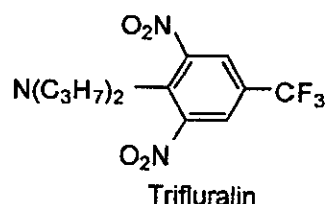
測定対象農薬



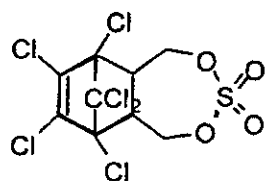
Benzoepin(α and β)



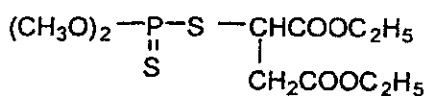
Alachlor



Trifluralin



Benzoepin sulfate



Malathion

1. 1 はじめに

GC/MS によるベンゾエピン、マラソン、マラソンオキソン、アラクロール、トリフルラリンの固相抽出 GC/MS 法による同時分析を検討した。また固相抽出については、固相の種類、溶出液の検討を行い、最終的に回収率を求めた。その結果、農薬を固相カラムに吸着させ、ジクロロメタンで溶出させた後、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いて測定する方法とした。カルバリルも同時 GC/MS を検討していたがガスクロマトグラフの注入口及びカラム内で一部熱分解する可能性があるため、HPLC 法で測定することにした。最終的に固相カラムを抽出しジクロロメタンで溶出する方法で 80~90% の回収率が得られた。

本法の定量下限値は表-1 に示すとおりである。

表-1 測定対象農薬の測定質量数及び定量下限値

農薬名	測定質量数 (m/z)	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)
ペンゾエピン	195.241	0.01
マラソン	127.173	0.01
マラソンオキソン	99.127	0.01
アラクロール	160.188	0.01
トリフルラリン	306.264	0.01

フェナントレン-d10、アセナフテン-d10、フルオランテン-d10、クリセン-d12(内部標準物質)の測定質量数 (m/z) 188,164,212,240

1. 2 GC/MS 測定条件

GC/MS 測定は下記に示す条件である。

Column DB-1 (J&W) 30m \times 0.32I. D 0.25 μm FILM

Carrier Gas He (99.9999 %)

Col. Back Press 5psi

Col Temp 100 $^{\circ}\text{C}$ (1min) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 280 $^{\circ}\text{C}$ (3min)

Inj Temp 230 $^{\circ}\text{C}$

MS Condition

Scan Mode SIM or Scan

Multiplire -800V

Source Temp 210 $^{\circ}\text{C}$

図-1 に各農薬の 2mg/L のクロマトグラム (TIC) を示した。また図-2 に各農薬の SIM のクロマトグラムを示す。1,000 倍濃縮すれば 10 数分でこれらの農薬の 0.01 $\mu\text{g/l}$ レベルの濃度が定量可能である。図-3 に各農薬のマスペクトルグラムを示す。

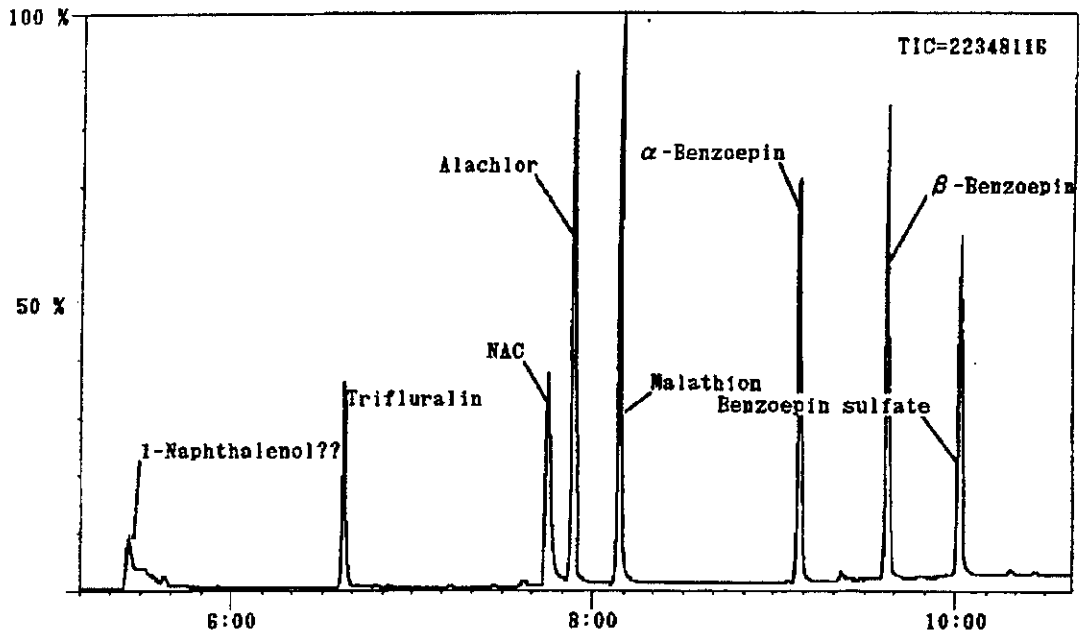


図-1 農薬の 2mg/L のクロマトグラム (TIC)

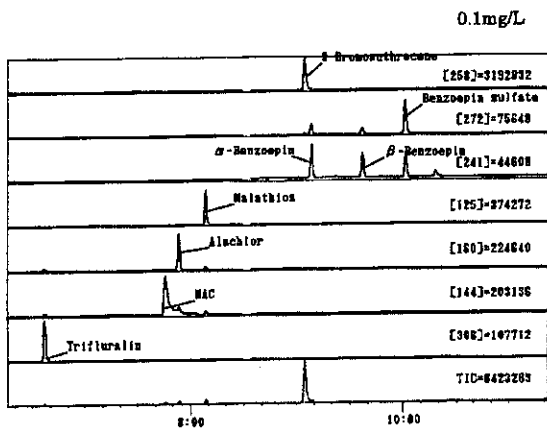
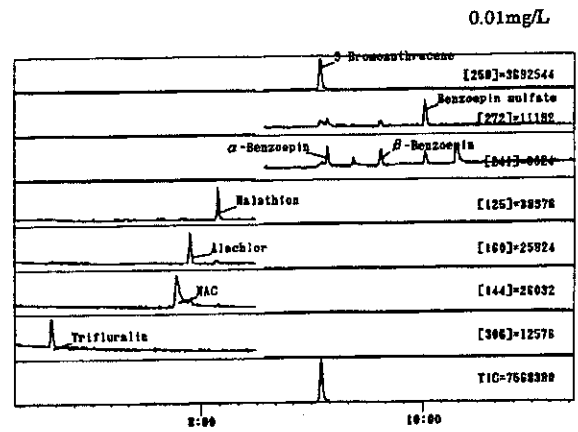
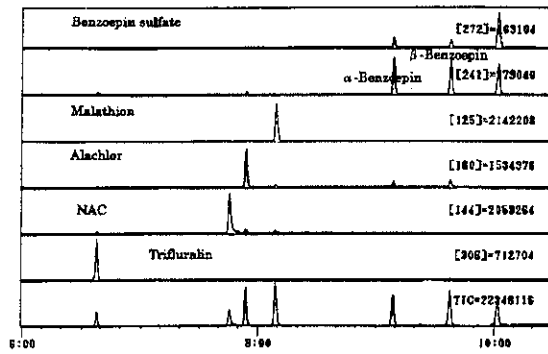


図-2 農薬 2mg/l、0.01mg/l 及び 0.1mg/l の SIM クロマトグラム

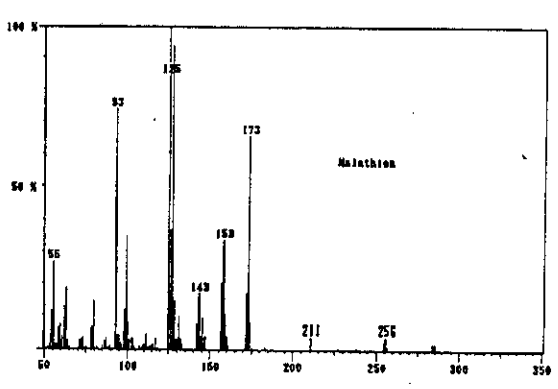
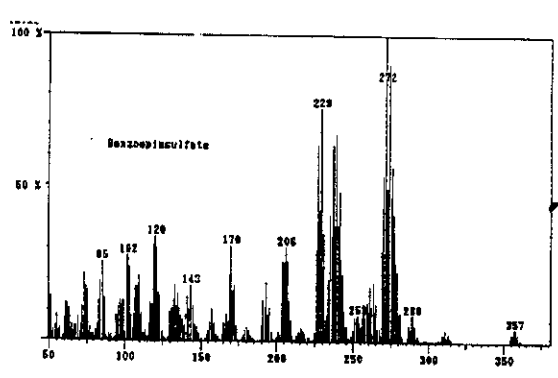
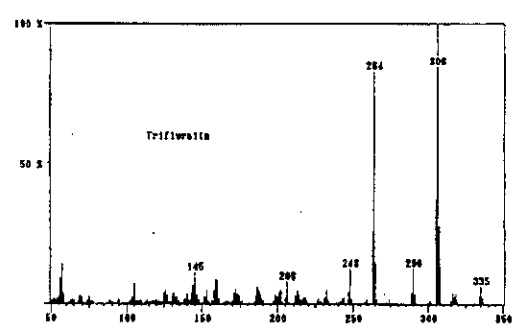
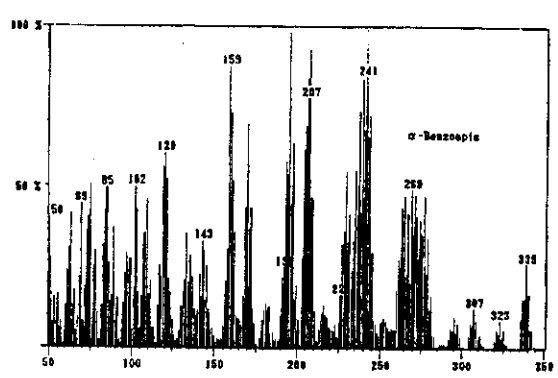
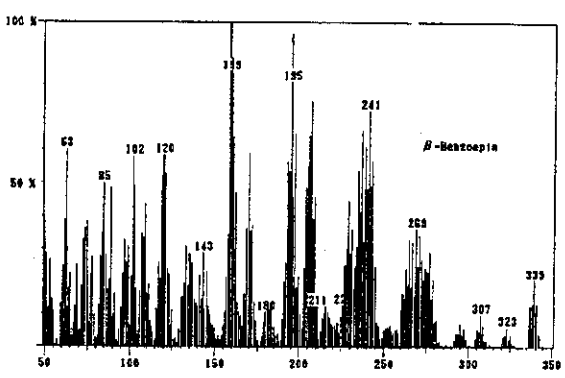
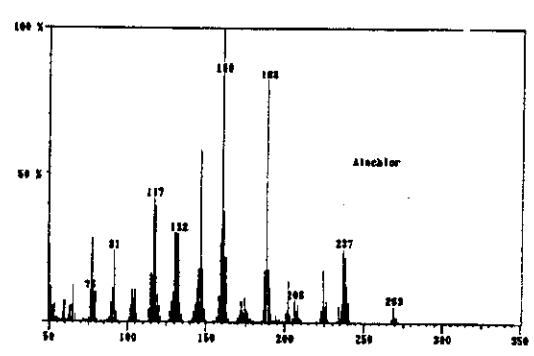
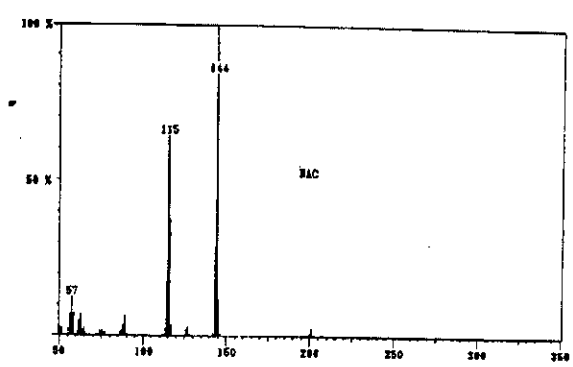


図-3 各農薬のマススペクトルグラム

表 2 各農薬の 0.01mg/l ~ 0.1mg/l における測定の変動係数 (n = 5)

物質名	濃度	定 量 値					平均値	変動係数
NAC	0.01	0.0102	0.0103	0.0095	0.0102	0.0104	0.0101	3.7
	0.02	0.0195	0.0187	0.0190	0.0218	0.0217	0.0201	7.3
	0.05	0.0490	0.0506	0.0488	0.0507	0.0502	0.0499	1.8
	0.1	0.1022	0.1006	0.1008	0.1001	0.0990	0.1005	1.2
Alachlor	0.01	0.0102	0.0102	0.0094	0.0094	0.0090	0.0097	5.4
	0.02	0.0194	0.0192	0.0190	0.0199	0.0194	0.0194	1.8
	0.05	0.0499	0.0505	0.0497	0.0494	0.0492	0.0498	1.1
	0.1	0.1010	0.1012	0.1037	0.1024	0.0988	0.1014	1.8
Malathion	0.01	0.0097	0.0102	0.0105	0.0105	0.0107	0.0103	3.6
	0.02	0.0209	0.0202	0.0204	0.0211	0.0203	0.0206	2.0
	0.05	0.0495	0.0498	0.0514	0.0502	0.0523	0.0506	2.3
	0.1	0.0993	0.0999	0.1071	0.1039	0.0984	0.1017	3.6
α -Benzoepin	0.01	0.0096	0.0099	0.0106	0.0096	0.0093	0.0098	4.9
	0.02	0.0211	0.0188	0.0196	0.0202	0.0187	0.0197	5.1
	0.05	0.0499	0.0501	0.0466	0.0462	0.0462	0.0478	4.2
	0.1	0.0985	0.0974	0.1003	0.0983	0.0964	0.0982	1.5
β - Benzoepin	0.01	0.0105	0.0107	0.0100	0.0096	0.0093	0.0100	5.9
	0.02	0.0188	0.0200	0.0204	0.0210	0.0209	0.0202	4.4
	0.05	0.0496	0.0495	0.0507	0.0481	0.0482	0.0492	2.2
	0.1	0.1015	0.1088	0.1112	0.1066	0.0968	0.1050	5.5
Benzoepin sulfate	0.01	0.0099	0.0092	0.0103	0.0102	0.0102	0.0100	4.5
	0.02	0.0202	0.0203	0.0210	0.0202	0.0198	0.0203	2.1
	0.05	0.0496	0.0484	0.0502	0.0497	0.0504	0.0497	1.6
	0.1	0.0995	0.0972	0.1030	0.0966	0.0988	0.0990	2.5

1. 3 検量線

各農薬の検量線は上記（表 2）に示す通り直線である。

1. 4 添加回収試験について

添加回収試験は固相 PS - 2 と SPE-GLF を用いて、原水及び浄水について行った。農薬の添加濃度は、定量下限値として設定した 0.01 μ g/ml の 2 倍及び 10 倍の濃度である。

0.02 μ g/l と 0.1 μ g/l の 2 種類で行った。浄水はあらかじめ L - アスコルビン酸で残留塩素を消してから農薬の標準液を添加した。

一方、残留塩素による農薬の分解性を調べるため、残留塩素濃度 1mg/l の浄水に農薬標準液を添加し、2 時間接触させた後、残留塩素を消して、処理をする比較実験も行った。

試験方法

添加回収試験は、定量下限を $0.01 \mu\text{g/l}$ として、原水及び浄水について、定量下限の 2 倍及び 10 倍の濃度、 $0.02 \mu\text{g/l}$ 及び $0.1 \mu\text{g/l}$ の 2 種類の濃度で行った。

① 7 農薬の混合標準液 ($10 \mu\text{g/ml}$) を、 1mg/l アセトン溶液より調整し、これをアセトン(ジクロロメタン)で段階的に希釈して $0.01\sim 0.2 \mu\text{g/l}$ の標準液を調整する。

② $0.02 \mu\text{g/l}$ 及び $0.1 \mu\text{g/l}$ 標準液(アセトン溶液)を原水及び浄水 11 に 1ml 添加し、水中濃度が $0.02 \mu\text{g/l}$ (定量下限値の 2 倍) 及び $0.1 \mu\text{g/l}$ (定量下限値の 10 倍) になるように試料水を調整した。

③ この試料水 500ml を加圧式固相抽出装置により PS-2(ジクロロメタン 10ml , MeOH 10ml , 精製水 10ml で活性化) 及び SEP - GLF(ジクロロメタン 5ml , MeOH 5ml , 精製水 5ml で活性化) に 10ml/min (SEP - GLF の場合は 20ml/min) で通水し農薬を吸着させ、 20ml の精製水で洗浄し、これを Air 吸引により 30 分乾燥させたのち、ジクロロメタン 6ml (SEP - GLF の場合は 3ml) で溶出した溶液を N_2 パージで 0.5ml まで濃縮する (1000 倍濃縮)。これに内部標準物質 (IS=9 - Bromoantmacene) $100 \mu\text{g/ml}$ を $5 \mu\text{l}$ 添加し、これを試料とした。

④ 試料の注入はオートサンプラーを用いて上記試料を $2 \mu\text{l}$ 注入して測定を行った。

添加用の標準液はアセトンで調整したが、分析用の標準液はジクロロメタンで調整した。

まず、原水を用いた場合の結果を表-3~6 に示す。用いた原水及び浄水の水質は下記の通りである。

(原水・濁度 1.8 度、水温 19.0°C 、PH6.9、浄水・濁度 0.1 度未満、水温 19.0°C 、PH7.2、残留塩素 0.85)

※原水について Trifluralin 及び Alachlor が定量下限値未満ではあるが検出されているためその値を差し引いた値で計算を行った。

以上、示したように原水における添加回収試験では、Benzoepin (α 及び β) の回収率が両方法及び両濃度において低い (70~80%) こと、また高濃度 (定量下限値の 10 倍) において、SPE-GLF で NAC の回収率が高く (120~30%) なることが観察された。しかし他の農薬については、回収率及び変動係数とも良好な結果であった。

次に、浄水を用いた場合の結果を表-7~10 に示す。

※浄水についてもトリフルラリン及びアラクロールは、定量下限値未満ではあるが検出されているためその値を差し引いた値で計算を行った。

以上、示したように浄水における添加回収試験では、原水と同様に、ベンゾエピン α 及び β) の回収率が両方法及び両濃度において低く、また高濃度 (定量下限値の 10 倍) において、SPE-GLF で NAC の回収率も原水同様高く (120~30%) になっている。他の農薬については、回収率及び変動係数とも良好な結果である。

次に、これら 7 農薬について、残留塩素による影響を調べるため前述したように残留塩素 1mg/l の浄水に、各農薬を $0.1 \mu\text{g/l}$ になるように添加し、2 時間室温 (約 25°C) で接触さ

せた後、残留塩素(0.9mg/l)を L - アスコルビン酸で消してから、SPE-GLF を用いた処理を行った時の添加回収試験の結果を表 - 10 に示す。

その結果、Malathion は、残留塩素により分解し回収できなかった。その他の農薬に関しては、原水及び残留塩素を消して行った試験(SPE-GLF)同様、NAC における回収率が高く(100%を超える)なる傾向があらわれた。

1. 5 まとめ

ベンゾエピンスルフェートの定量下限値については、他の農薬同様 0.01 μ g/l とすることができた。

また、原水及び浄水における添加回収試験においては、PS-2 を用いた方法及び SPE - GLF を用いた方法の両方法においてベンゾエピン(α 及び β)の回収率が、若干低くなることが観察されたが、概ね良好な結果であった。しかし、問題点として SPE-GLF を用いた方法における NAC の回収率が高くなることが残った。

また、馬拉ソン については、残留塩素と反応し、実際の浄水においては検出できないものと思われる。

馬拉ソンは、有機リン酸系の農薬であり、残留塩素との反応し、チオホスホリル基がホスホリル基に変化し、オキソン体に変化していると思われる。)。

最後に メソミル についてであるが、オンカラム法等の分析方法について検討してみたが、現在のところうまく測定できる GC 条件は見つかっていない。

7 農薬(α 、 β ベンゾエピン、馬拉ソン、カルバリル、アラクロール、トリフルラリン、ベンゾエピンスルフェート)の添加回収試験について検討(対象水として、原水及び浄水を用いた)したが、馬拉ソンは残留塩素により酸化され馬拉ソン-オキソン体に変化するため、馬拉ソンの残留塩素分解(酸化)試験および馬拉ソン-オキソン体の定量下限値及び添加回収試験について検討した。

定量下限の検討を行ったが、今回用いた分析方法では、メソミルの測定が困難であること、また、NAC(カルバリル)の分解物と思われる 1 - Naphthalenol らしきピークが検出されたことなどが問題点として残った(メソミル、NAC については、HPLC 法)。

NAC の分析においては、検出された 1-Naphthalenol は GC において分解するものなのか、不純物として含まれているものなのか検討する必要があると思われる。

表-3 原水添加濃度 0.02 $\mu\text{g}/\text{l}$ における回収率 (PS-2)

物質名		濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	定量値					平均回収率 (%)	変動係数 (%)
			1	2	3	4	5		
Trifluralin	原水	0.02	0.020	0.018	0.020	0.018	0.018	94.0	5.8
NAC		0.02	0.018	0.016	0.017	0.018	0.018	87.0	5.1
Alachlor		0.02	0.018	0.018	0.019	0.017	0.020	92.0	6.2
Malathion		0.02	0.020	0.019	0.022	0.021	0.022	104.0	6.3
α - Benzoepin		0.02	0.014	0.015	0.017	0.017	0.015	78.0	8.6
β - Benzoepin		0.02	0.024	0.020	0.023	0.023	0.023	113.0	6.7
Benzoepin sulfate		0.02	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	80.0	0.0

表-4 原水添加濃度 0.02 $\mu\text{g}/\text{l}$ における回収率 (SPE-GLF)

物質名		濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	定量値					平均回収率 (%)	変動係数 (%)
			1	2	3	4	5		
Trifluralin	原水	0.02	0.021	0.023	0.022	0.018	0.023	107.0	9.7
NAC		0.02	0.025	0.025	0.023	0.023	0.026	122.0	5.5
Alachlor		0.02	0.021	0.022	0.022	0.021	0.023	109.0	3.8
Malathion		0.02	0.020	0.021	0.021	0.022	0.021	105.0	3.4
α - Benzoeinn		0.02	0.015	0.015	0.018	0.017	0.018	83.0	9.1
β - Benzoepin		0.02	0.016	0.018	0.015	0.014	0.016	79.0	9.4
Benzoepin sulfate		0.02	0.017	0.017	0.018	0.017	0.017	86.0	2.6

表-5 原水添加濃度 0.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ における回収率 (PS-2)

物質名		濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	定量値					平均回収率 (%)	変動係数 (%)
			1	2	3	4	5		
Trifluralin	原水	0.1	0.093	0.106	0.095	0.097	0.102	98.6	5.4
NAC		0.1	0.109	0.105	0.094	0.101	0.093	100.4	6.9
Alachlor		0.1	0.096	0.103	0.105	0.108	0.103	103.0	4.3
Malathion		0.1	0.103	0.106	0.109	0.110	0.103	106.2	3.1
α - Benzoepin		0.1	0.072	0.072	0.076	0.075	0.070	73.0	3.4
β - Benzoepin		0.1	0.088	0.088	0.088	0.088	0.080	86.4	4.1
Benzoepin sulfate		0.1	0.100	0.097	0.096	0.097	0.096	97.2	1.7

表 - 6 原水添加濃度 0.1 μ g / l における回収率 (SPE-GLF)

物質名		濃度 (μ g/l)	定量値					平均回 収率 (%)	変動係 数 (%)
			1	2	3	4	5		
Trifluralin	原 水	0.1	0.102	0.096	0.102	0.106	0.100	101.2	3.6
NAC		0.1	0.123	0.127	0.123	0.128	0.121	124.4	2.4
Aiachlor		0.1	0.108	0.110	0.108	0.106	0.114	109.2	2.8
Malathion		0.1	0.112	0.116	0.112	0.112	0.113	113.0	1.5
α - Benzoepin		0.1	0.076	0.078	0.076	0.077	0.084	78.2	4.3
β - Benzoepin		0.1	0.080	0.084	0.080	0.072	0.077	78.6	5.7
Benzoepin sulfate		0.1	0.10	0.103	0.101	0.095	0.101	100.2	3.0

表 - 7 浄水添加濃度 0.02 μ g / l における回収率 (PS-2)

物質名		濃度 (μ g/l)	定量値					平均回 収率 (%)	変動係 数 (%)
			1	2	3	4	5		
Trifluralin	浄 水	0.02	0.017	0.017	0.017	0.018	0.017	86.0	2.6
NAC		0.02	0.016	0.020	0.018	0.021	0.017	92.0	11.3
Alachlor		0.02	0.020	0.020	0.021	0.022	0.021	104.0	4.0
Malathion		0.02	0.020	0.021	0.023	0.019	0.022	105.0	7.5
α - Benzoepin		0.02	0.017	0.017	0.016	0.016	0.016	82.0	3.3
β - Benzoepin		0.02	0.020	0.019	0.021	0.018	0.019	97.0	5.9
Benzoepin sulfate		0.02	0.016	0.017	0.018	0.017	0.018	86.0	4.9

表 - 8 浄水添加濃度 0.02 μ g / l における回収率 (SPE-GLF)

物質名		濃度 (μ g/l)	定量値					平均回 収率 (%)	変 動 係 数 (%)
			1	2	3	4	5		
Trifluralin	浄 水	0.02	0.025	0.020	0.024	0.021	0.023	113.0	9.2
NAC		0.02	0.026	0.024	0.025	0.024	0.024	123.0	3.6
Alachlor		0.02	0.023	0.022	0.023	0.021	0.023	112.0	4.0
Malathion		0.02	0.021	0.022	0.023	0.022	0.022	110.0	3.2
α - Benzoepin		0.02	0.017	0.017	0.020	0.021	0.021	96.0	10.7
β - Benzoepin		0.02	0.018	0.018	0.016	0.016	0.014	82.0	10.2
Benzoepin sulfate		0.02	0.019	0.019	0.019	0.019	0.020	96.0	2.3

表 - 9 浄水添加濃度 0.1 μ g / l における回収率 (PS-2)

物質名		濃度 (μ g/l)	定量値					平均回 収率 (%)	変動係数 (%)
			1	2	3	4	5		
Trifluralin	浄 水	0.1	0.099	0.095	0.101	0.095	0.096	97.2	2.8
NAC		0.1	0.111	0.100	0.108	0.092	0.100	102.2	7.3
Alachlor		0.1	0.102	0.101	0.102	0.109	0.103	103.4	3.1
Malathion		0.1	0.102	0.098	0.102	0.101	0.101	100.8	1.6
α - Benzoepin		0.1	0.073	0.074	0.070	0.076	0.073	73.2	3.0
β - Benzoepin		0.1	0.079	0.083	0.078	0.084	0.078	80.4	3.6
Benzoepin sulfate		0.1	0.095	0.098	0.098	0.095	0.101	97.4	2.6

表 - 10 浄水添加濃度 0.1 μ g / l における回収率 (SPE-GLF)

物質名		濃度 (μ g/l)	定量値					平均回 収率 (%)	変 動 係 数 (%)
			1	2	3	4	5		
Trifluralin	浄 水	0.1	0.093	0.089	0.101	0.102	0.102	97.4	6.2
NAC		0.1	0.118	0.129	0.122	0.128	0.130	125.4	4.1
Alachlor		0.1	0.096	0.104	0.098	0.107	0.102	101.4	4.4
Malathion		0.1	0.107	0.107	0.099	0.106	0.104	104.6	3.2
α - Benzoepin		0.1	0.072	0.078	0.071	0.074	0.076	74.2	3.9
β - Benzoepin		0.1	0.070	0.075	0.067	0.074	0.073	71.8	4.6
Benzoepin sulfate		0.1	0.092	0.104	0.094	0.101	0.098	97.8	5.0

1. 6 固相抽出時(浄水添加)のpHの検討

固相:ボンドエリート CI8 カートリッジ

溶出溶媒 アセトン:ヘキサン(30:70) 51 血

乾燥時間 60 分

浄水をアスコルビン酸で脱塩し、塩酸及びカセイソーダで pH3.7.11 にし、1 μ g/l になるように標準液を添加し、その 500ml を固相抽出し、アセトンヘキサン混液で溶出し窒素パーズで 1ml とし回収率を求めた。その結果を表 1 1 に示した。pH3 と pH7 では約 70%以上の回収率であった。pH11 においては、エンドスルファンが 10%以下の回収率であり、NAC、マラソンも 20%以下の低い回収率であった。トリフルラリン、ベンゾエピンスルフェート 50 ~ 70 %の回収率であった。

表 1 1 - 1 pH 3 での回収率

種類	1	2	3	平均
NAC	85.3	102.0	143.7	110.3
Trifluralin	67.4	64.0	68.8	66.7
Malathion	85.8	85.8	94.8	88.8
α - Endosulfan	73.0	81.0	76.2	76.7
β - Endosulfan	64.4	65.8	71.2	67.1
Endosulfansulfate	72.0	70.8	78.0	73.6

表 1 1 - 2 pH 7 での回収率

種類	1	2	3	平均
NAC	94.2	91.4	95.3	93.6
Trifluralin	70.0	72.0	68.6	70.2
Malathion	95.2	93.0	92.2	93.5
α - Endosulfan	78.2	80.6	81.0	79.9
β - Endosulfan	75.0	73.8	79.8	76.2
Endosulfansulfate	80.0	76.4	74.8	77.1

表 1 1 - 3 pH 1 1 での回収率

種類		2	3	平均
NAC	16.4	15.0	14.0	15.1
Trifluralin	75.0	76.0	75.4	75.5
Malathion	19.3	19.9	18.6	19.3
α - Endosulfan	6.1	7.3	6.8	6.7
β - Endosulfan	0.0	0.0	1.9	0.6
Endosulfansulfate	52.8	57.6	59.6	56.7

1. 7 マラソンオキソン

1. 7. 1 定量下限値

マラソン・オキソン体について、7 農薬と同様に、0.01mg/l~0.1mg/l の濃度の標準溶液をそれぞれ 5 回分析し、その時の変動係数を求めた。結果を表 - 12 に示す。

以上の結果、変動係数はすべての濃度において 10%未満でありマラソン・オキソンについても、7 農薬と同様に、0.01 μ g/l を定量下限値(1000 倍濃縮)とすることができる。

1. 7. 2 添加回収試験

PS - 2 と SPE - GLF を用いて、マラソン・オキソン体の浄水における添加回収試験を行った。農薬(マラソン・オキソン体)の添加濃度は、定量下限値として設定した 0.01 μ g/l の 2 倍及び 10 倍の濃度である 0.02 μ g/l と 0.1 μ g/l の 2 種類で行った。浄水は残留塩素を消去せず(残留塩素濃度 0.96mg/l) 農薬の標準液を添加した後、残留塩素を消去して抽出操作を行った。

用いた浄水の水質は下記の通りである。

(浄水・濁度 0.1 度未満、水温 19.8 $^{\circ}$ C、PH7.2、残塩 0.95)

マラソンを 0.1 μ g/l になるように浄水(残留塩素 0.95 mg/l)に添加し、2 時間室温(約 25 $^{\circ}$ C)で接触させた後、残留塩素を L - アスコルビシ酸で消去してから、SPE-GLF を用いた処理を行った場合のマラソン・オキソン体の回収試験結果を表 - 13 に示す。

1. 7. 3 まとめ

今回検討した、マラソン・オキソン体の定量下限値については、他の農薬同様 0.01 μ g/l とすることができた。また、浄水における添加回収試験においては、SPE - GLF を用いた方法において、概ね良好な結果であった。また、マラソンについては、残留塩素と反応し、速やかにオキソン体に変化している。

表-12 マラソンオキソン体の各濃度における変動係数 (n = 5)

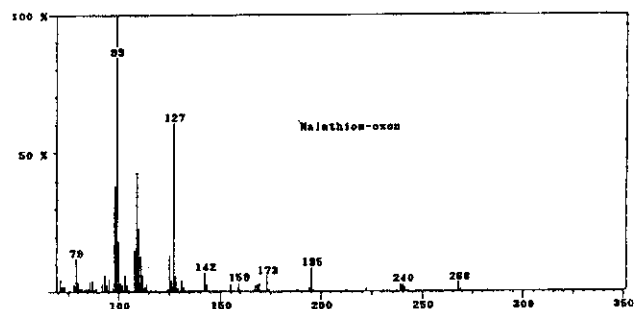
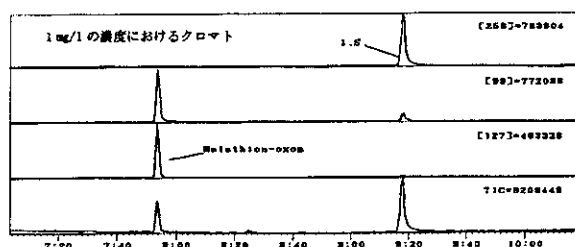
物質名	濃度 (μ g/l)	定量値					平均値	変動係数 (%)
		1	2	3	4	5		
Malathion oxon	0.01	0.0103	0.0116	0.0103	0.0101	0.0103	0.0105	5.8
	0.02	0.0195	0.0195	0.0189	0.0195	0.0190	0.0193	1.6
	0.05	0.0480	0.0489	0.0507	0.0525	0.0529	0.0506	4.3
	0.1	0.1037	0.1026	0.1079	0.1069	0.1089	0.1060	2.6

表-13 添加濃度 0.02 μ g/l 及び 0.1 μ g/l における回収率

物質名		濃度 (μ g/l)	定量値					平均回収率 (%)	変動係数 (%)
			1	2	3	4	5		
Malathion oxon	浄水	0.02	0.018	0.018	0.019	0.019	0.016	90.0	1.4
		0.1	0.098	0.113	0.107	0.103	0.111	106.4	5.7

表-14 塩素処理により生成するマラソンオキソン体濃度

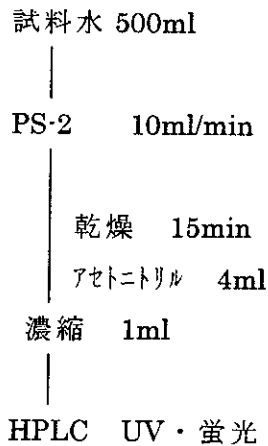
物質名'		濃度 (μ g/l)	oxon 体としての定量値					平均値	変動係数 (%)
			1	2	3	4	5		
Malathion oxon	浄水	0.1	0.135	0.131	0.146	0.155	0.156	0.1446	7.9



2. ベノミル、MBC、メソミル、カルバリル (NAC)

HPLC 法

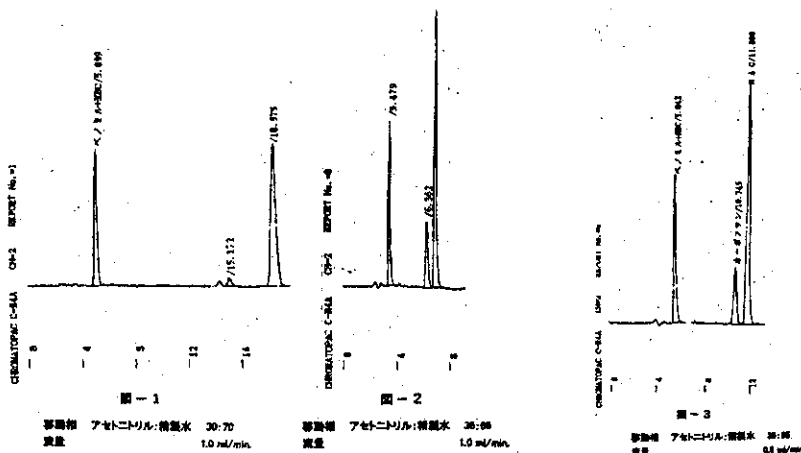
2. 1 分析フロー



2. 2 移動相の検討

ベノミルは速やかにMBCに加水分解するためMBCとして表す。ベノミル、MBC、NACのクロマトの分離を移動相(アセトニトリル:水)の成分比を変化させて(グラディエント分離法ではなく、各試験について成分比は一定)、最適 HPLC 条件を検討した。その結果を図1~3に示す。アセトニトリル:水=35:65、流速 0.6ml/min が最も良好であった。

- 1) アセトニトリル:水=30:70(流速 1.0ml/min) (図-1)
- 2) アセトニトリル:水=35:65(流速 1.0ml/min) (図-2)
- 3) アセトニトリル:水=35:65(流速 0.6ml/min) (図-3)



2. 3 検出器及び検出波長の検討

ベノミル、MBC、NAC については、Ex285nm、Em315nm で検出されたが、NAC のみに着目すれば Ex290nm、Em330nm で測定したほうが 3 割ほど感度がよくなる。しかし、この場合ベノミル、MBC が逆に著しく感度が下がる結果になった。

NAC とベノミル+MBC の面積値の比較

	NAC (面積値)	ベノミル+MBC (面積値)
Ex285 Em315	103,995	46,377
Ex290 Em330	130,958	13,205

以上のことから、ベノミル、MBC、NAC は以下の HPLC 条件で定量可能である。

機種	:日本分光(システムコントローラー 802 - SC etc)
カラム	:ODS系カラム(資生堂 CAPCELL PAK C18 4.6 μ m 250mm)
移動相	:35 : 65 = アセトニトリル:水
励起・蛍光波長	:Ex285nm, Em315nm
流量	:0.6ml/min
温度	:400 °C
注入量	:50 μ l

2. 4 検量線及び定量下限

ベノミル+MBC、NAC の検量線(図-4)及び定量下限(表-1)を示す。

表-1 定量下限

	ベノミル+MBC	NAC
定量下限 μ g/l	0.058	0.042
変動係数 %	2.75	3.79

なお、定量下限は、検出下限の SN5 とし、濃縮率(500/lml)で割りもどした。

また、変動係数は、濃度 10 μ g / l (n = 3) の標準液でのものである。