

環境水中に含まれる農薬分析のための簡易前処理法の検討

長野高専 学生会員 ○市川 亮

長野高専 正会員 酒井 美月

1. 目的

様々な農作物の栽培には、その生産量の増進、質の向上のために様々な農薬が使用されている。特に、人工的な有機化合物から生成される薬剤が多く、これらの薬剤は家庭においても除虫剤、殺菌剤などとして利用されている。こうした化学物質は現在われわれの生活に無くてはならないものとなっている一方で環境中の濃度は広くモニタリングされ、管理される必要がある。本研究では、農薬分析の簡易化、特に前処理法に着目し、検討を行った。河川水中の農薬は、河川水が上水道の原水になる、農業用水や工業用水として利用される、周辺の生態系への影響を考慮すべきなどの理由から監視されるべき項目であり、季節や農薬の使用時期によって検出される濃度が異なるなどの背景から、高頻度で分析の必要がある。前処理を簡易にすることによって分析頻度の向上に資することが期待される。とくに試料採取が簡易となるよう少量の分析用試料を用いて、分析時の薬品について廃棄物の少量化の観点からできる限り削減できる手法の確立を目指し、市販の捕集材を用いて、河川水中の農薬分析の前処理を簡易に行う手法について検討することを目的とした。

2. 研究方法

2-1 既往の方法との比較 水媒体の前処理法で多く用いられているのは、環境省が採用している様々な農薬の種類に応じた前処理法である。これは主に、液液抽出により対象物質を試料水から有機溶媒に転溶し、精製、濃縮してゆく方法である。ミニカラムなどの固相カートリッジで吸着することにより、抽出と精製の両方を行う固相抽出法が利用されることも多い。液液抽出法より簡易

表 1 前処理法の比較			
	従来法		検討対象とする 前処理法
	溶媒抽出法	固相抽出法	
分析試料量	×	×	◎
抽出溶媒量	×	○	◎
前処理時間	×	○	◎
専門知識	×	○	○
費用	○	×	○
精度	確保できる	確保できる	要確認
測定可能濃度	広い	中程度	狭い
	×とても必要	○必要	◎すこし必要

な方法となっている。今回用いた市販の捕集剤は GL science 社の Mono Trap である。これは固相抽出法のひとつであり、対象とする試料に直接投入し、対象物質である農薬を振とう抽出法により吸着、濃縮し、微量の溶媒にて抽出することで分析サンプルとする。従来の方法と、本法（以下、MonoTrap 法）の比較を表 1 に示す。MonoTrap 法は、分析に必要な試料および抽出に必要な溶媒の使用量が少ないことが特徴である。

2-2 試験内容・分析条件 簡易前処理法により測定可能となる農薬を把握するため、GC-MS による水質分析対象となっている農薬 75 種（農薬混合標準液 59, 10ppm 関東化学製）を用いて添加回収試験を行った。MonoTrap は対象物質の素材により対象物質の吸着性能が異なる。今回はシリカと C18 を基本骨格とする RSC18（以下 W）および活性炭を組み込んだ RCC18（以下 B）を用いた。また、1 つの MonoTrap で吸着抽出できる濃度に限界があるため、複数個同時添加、あるいは複数回添加（逐次抽出）により回収率の確認を行った（表 2）。試験は 100%回収された場合に測定時に 1ppb となるよう農薬を試験水に添加して行った。振とう条件は予備試験¹⁾の結果から 60min, 20℃, 90rpm

表 2 分析試料別の MonoTrap の適用方法

番号	試料	MonoTrap		
		種類	個数	投入方法
1	純水	W	1	1 回
2	純水	B	1	1 回
3	純水	B・W	2	逐次（黒⇒白）
4	純水	W・B	2	逐次（白⇒黒）
5	河川水	W	2	同時

とし、試験水には純水、水道水および河川水を用いた。抽出用バイアルに、試験水 30ml と塩析用 NaCl（15%になるよう調整）をいれ、MonoTrap とともに振とうし、農薬が濃縮吸着した MonoTrap を超音波抽出用バイアルに入れ、200ul のジクロロメタンで抽出し、内部標準物質を添加して測定用試料とした。測定は GC-MS により行った。

3. 結果および考察

3-1. 回収率試験の結果 表3に回収率の結果を示す。現状の条件における MonoTrap 法では抽出が困難な物質（回収率 0 から 20%）が全体の 19±4% を占めた。また物質によっては一部回収率が過大に評価された。しかしながら 1 つを適用した場合で 60%以上、逐次、同時の複数個添加の抽出をした試料では 70%以上が 50%以上の回収率を示す結果となった。抽出条件（時間、温度）の再度の検討により、適用範囲がより広がると考えられる。

3-2. MonoTrap の種類による回収率変化 構造の異なる W と B の違いでは、1,2 の結果から W で回収率が高い結果となった。図1に75種すべての回収率結果を降順にならべたものを示す。今回用いた混合溶液に含まれる農薬は水溶解度が $4 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-4} \text{mg/l}$ 、オクタノール水分配係数が 0.98~6.9 とその物性値が幅広い。活性炭を構造に含む B では、吸着能力が高いものの、MonoTrap からの溶出が困難であるなどの要因が影響していることが示唆された。

3-3. 逐次抽出結果 W と B を順次試料に投入し逐次抽出を行った結果、どちらの順で投入しても先に投入したものに大半が吸着するという結果となった。また合計した場合の回収率は W→B の順に入れた場合の方がよいという結果になった。双方とも 1 つ目で吸着しきれなかった物質が 2 つ目に吸着されるため、1 つを使用した場合の回収率が 30~60%程度であった物質の回収率と中心に上昇するという結果を示した。（図2）

3-4. 河川水における同時抽出結果 同時抽出では抽出率は逐次抽出の状態とほぼ同様の傾向を示し、それぞれにほぼ等量ずつ吸着するという結果を示した。河川水を用いたことによる影響は顕著でなかったが、河川水の水質、pH や SS など吸着を妨害する物質の含有状況によって抽出効率に変化が現れると考えられるため、条件や分析前の処理などの検討が必要であると考えられる。

4. まとめ 本研究により対象とした市販の捕集材による河川水中の農薬の分析について分析可能な範囲が確認された。一方で振とうの詳細条件や、河川水の状態などによる分析条件の確認、また既往の方法との実試料を用いた比較など、更なる検討が必要である。

5. 参考文献 1) 塩木康太；環境水中に含まれる農薬の簡易前処理法の検討，平成 26 年度長野工業高等専門学校卒業研究論文

6. 謝辞 本研究は長野高専特別研究経費の助成を受けたものである。ここに記して謝意を表する。

表-3 農薬回収率結果

	純水				河川水
	W	B	W→B	B→W	W+W
50%以上	62.7	65.3	70.7	72.0	76.3
20~50%	14.7	12.0	12.0	9.33	10.5
0~20%	22.7	22.7	17.3	18.7	13.2

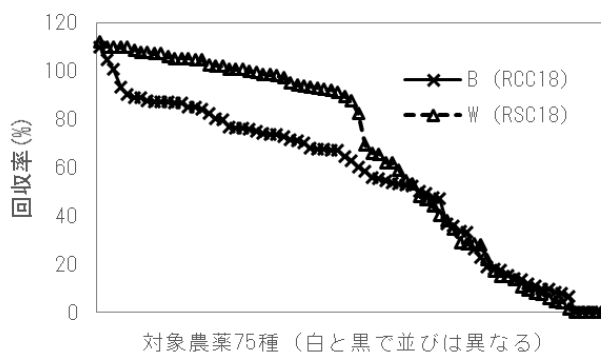


図-1 MonoTrapの種類による回収率変化

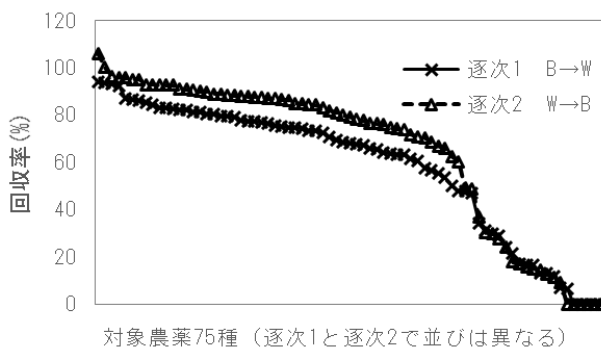


図-2 逐次抽出による回収率結果

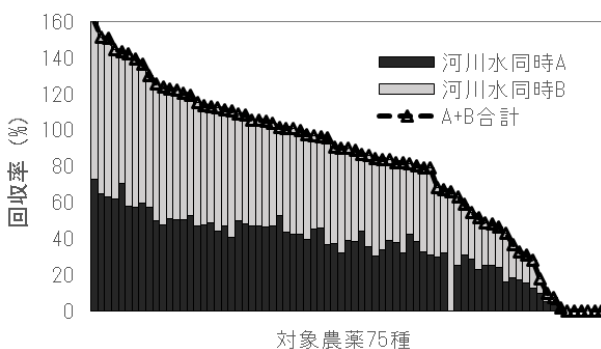


図-3 河川水での複数個添加による回収率結果