

微量有害物質分析における固相抽出法 の特性の検討

山口大学工学部 正 員 関根 雅彦
山口大学大学院 学生員 ○藤岡 健智
山口大学工学部 正 員 浮田 正夫
山口大学工学部 正 員 中西 弘

1. はじめに 近年、微量有害物質分析の必要性が高くなっている。その有効な手法の1つとして、GC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析計）があげられている。GC/MS分析では、サンプル（河川水等）を採水してから、抽出・濃縮・精製・分析を行う。そのため、その過程で精度の高い操作が必要となってくる。今回の実験では、身近な環境汚染であるゴルフ場農薬をサンプルとし、廃液が少量で済みかつ短時間で操作できる固相抽出法を前処理方法として行う。その固相抽出法の特性を明確にする事に重点をおく。

2. 実験の概要 実験サンプルは、最近、ゴルフ場農薬で河川水に流出している5農薬（ペンディメタリン・シマジン・MEP・TPN・ダイアジノン）の中から、親水性、親水性と疎水性の中間、疎水性の3つの農薬を選び、ダイアジノン（親水性・40ppm/20℃）、シマジン（親水性と疎水性の中間・5ppm/20～22℃）、ペンディメタリン（疎水性・0.05ppm/20℃）とした。固相抽出法は、SEP-PAKカートリッジにサンプルを通水して微量有機物質を吸着するわけであるが、カートリッジの容積は0.85mlと小さく、農薬等を抽出する際に限度があると考えられる。そこで、SEP-PAKの最大吸着量を、通過水量（同濃度のサンプル）を変える事によって調べる。また、通水流量を変える事による回収率への影響も調べる。次に、保存中の分解等による農薬の濃度変化を調べる。

3. 実験方法 SEP-PAKの飽和量の実験では、それぞれ3農薬の同濃度サンプル（農薬＋超純水・1ppm）2 lを作成し、そのサンプルを1000cc、500cc、100cc、50ccに分け、それぞれ固相抽出し、GC/MSによる定量分析を行った。通水流量による特性の実験でも、それぞれ3農薬の同濃度サンプル（農薬＋超純水・1ppm）300ccを作成し、100ccずつに分け、マイクロチューブポンプ（TOKYO RIKAKIKAI製 MP-4001）により3通りの通水流量（目盛り6 [16.6ml/min]、3 [7.9ml/min]、1.5 [3.0ml/min]）で固相抽出し、GC/MSによる定量分析を行った。保存中の変動の実験では、ダイアジノン（親水性）とペンディメタリン（疎水性）を実験サンプルとし、各農薬で同濃度サンプル（農薬＋超純水・1ppm）1 lを作成し、各農薬サンプルの100ccずつを0日目、1日目、3日目、7日目、14日目、21日目に固相抽出し、GC/MSによる定量分析を行った。また、0日目に固相抽出した後のサンプルも保存しておいて、1日目、3日目、7日目、14日目、21日目に定量分析を行った。

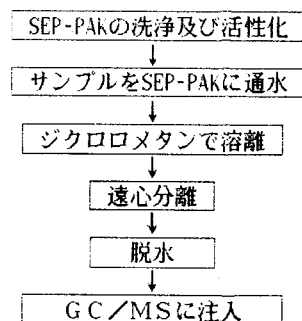


図1. 固相抽出のフローチャート

表1. 分析装置及び分析条件

- ・GC/MS: QP2000GF（島津製）
- ・カラム: GC-14A（島津製）
- ・カラム温度条件: 50℃(1min)→20℃/min→100℃(0min)→10℃/min→170℃(0min)→5℃/min→290℃(5min)
- ・OClの温度条件: 90℃(1min)→30℃/min→280℃(10min)

4. 考察 SEP-PAKの飽和量の実験では、図2より、シマジン（親水性と疎水性の中間）は、明らかに飽和している。SEP-PAKにシマジンは約0.25mg吸着すると、それ以上はSEP-PAKに回収不可能となった。ダイアジノン（親水性）は、全ての通過水量で回収率が非常に高く、約1mgまでは飽和しない事が分かった。ペンディメタリン（疎水性）では、全ての通過水量で回収率が低いが、約0.7mgまでは飽和しない事が分かった。以上の事により、親水性・疎水性という関係がSEP-PAKの飽和に依存していないと考えられる。したがって、物質の種類によって、SEP-PAKが飽和をすると考えられるので、新しい物質を扱う場合には、飽和量を調べておく必要がある。

通水流量による特性の実験において、図3に示されるように、全ての農薬に対し通水流量が7.9ml/min（目盛り・3）の時の回収率が最も高くなっていた。この理由はまだ明らかではないが、農薬がSEP-PAKに回収されるには適度の水圧に関係していると思われる。以上の結果から通水流量7.9ml/minでサンプルを通水する事にした。

保存中の変動の実験では、図4・図5より0日目と21日目までを比較して、2つの農薬とも大きな変動はない。したがって、21日目までは、保存中のサンプルが分解されたとは考えられない。ただし、ペンディメタリンのサンプルは過飽和のために3日目から析出していた。そのため、よく振ってから固相抽出を行い、測定した事を述べておく。分解以外の原因として、ジクロロメタンが揮発して濃度が変動する事が考えられた。しかし、固相抽出後のサンプルの結果を見ると、変動は少ない。よって、今回の実験により保存中の状態がよければ、変動は無いものと思われる。

5. 課題 回収率の低い物質（ペンディメタリン等）の場合、回収されていないものは、カートリッジに吸着されていないのか、または、吸着はしているがジクロロメタンで溶離されないのかを調べる必要がある。また、今回の保存中の変動の実験では、保存サンプルとして農薬+超純水を用いたが、環境水中の方が農薬は分解しやすいと考えられる。したがって、保存サンプルを農薬+種々の環境水として、実験を行う必要がある。

参考文献 1) 高橋・我妻・鈴木：ガスクロマトグラフ質量分析法における固相抽出の検討—ゴルフ場農薬—、第43回全国水道研究発表会（7-21）

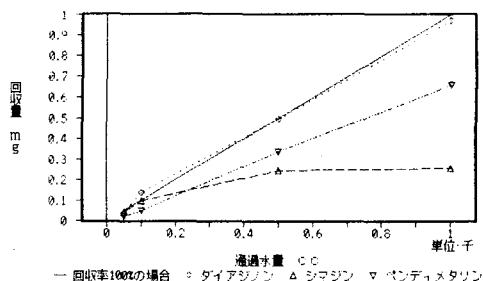


図2. 通過水量と回収量の関係

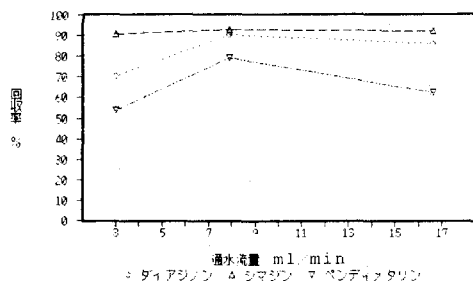


図3. 通水流量による回収率変化

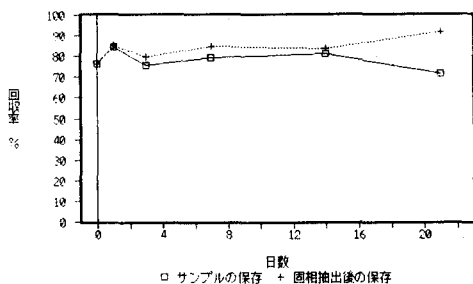


図4. 保存中の変動による回収率の日程変化（ダイアジノン）

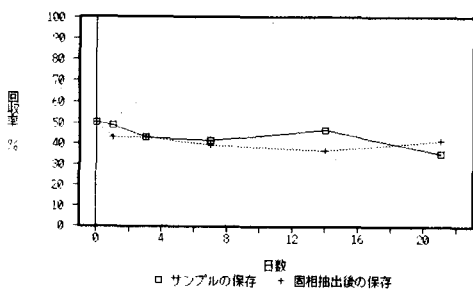


図5. 保存中の変動による回収率の日程変化（ペンディメタリン）