

資料

水道水中の陰イオン界面活性剤及び農薬 (シマジン, チオベンカルブ) の分析

寺内 正裕, 杉村 光永, 井手吉 範久, 伊豫 浩司*

Analysis of Anionic Surfactant and Agricultural Chemicals (simazine, thiobencarb) in Tap-Water

MASAHIRO TERAUCHI, MITSUNORI SUGIMURA, NORIHISA IDEYOSHI and KOUJI IYO*

(Received Sept. 30, 2001)

水道水中の陰イオン界面活性剤及び農薬（シマジン, チオベンカルブ）の分析操作上の問題点について検討した。

その結果、陰イオン界面活性剤の分析上の問題点である、分析に使用する器具の洗浄に使用する洗剤の影響は、使用器具を洗剤で洗浄後、水及びエタノールで十分灌ぐことが有効であることがわかった。また、農薬は、固相カラムから溶出する際、ジクロロメタンの流量を5 mL、流速を3 mL/分に調整することで、バラツキが少なく良好な回収率がえられた。さらに固相カラムの脱水方法、はSep-pak Dryを使用するか、又は、窒素ガスを通気する方法が有効であった。

キーワード：水道水、精度管理、陰イオン界面活性剤、農薬、シマジン、チオベンカルブ。

緒 言

外部精度管理を実施する目的は、各検査機関が、分析実施上の問題点を把握し、分析手法の改善、分析技術の向上に努めることにより、分析精度を向上させ、データの信頼性を確保することである。したがって、精度管理において、地方衛生研究所が果たす役割は、分析結果の統計的評価をすることだけでなく、各検査機関に対する技術的支援など、問題解決に向けた積極的な取り組みも重要であると考える。

そこで、今回は平成12年度に実施した陰イオン界面活性剤及び農薬（シマジン、チオベンカルブ）の精度管理の結果から[1]、分析実施上の問題点を抽出し、改善策について検討したので報告する。

実験の部

1. 試 料

陰イオン界面活性剤：市販の直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品（和光純薬製、ABS測定用）を、蒸留水で濃度が0.05mg/Lになるよう調製し、保存試験用試料液とした。また、器具の洗浄に使用する洗剤

の影響を見るために、市販の化学実験用器具洗浄剤DIPOSH-k（環境科学センター製）及び家庭用食器洗浄剤（表示：陰イオン界面活性剤21%含有）を用いた。

農薬：①：市販のシマジンおよびチオベンカルブ標準品（Riedel-de Haen製、残留農薬試験用）の2種をアセトンで溶解し、各農薬の濃度が5 mg/Lになるよう調製し、アンプルに注入後、窒素置換し密封した。
②：農薬のアセトン溶液（①）を蒸留水で1,000倍（シマジン、チオベンカルブの濃度0.005mg/L）に希釈し、ガラス瓶に注入した。①、②両液を保存試験用試料液とした。また、抽出法の検討は、②を用いて行なった。

2. 試薬、器具及び装置

陰イオン界面活性剤

メチレンブラー（三水塩）、水酸化ナトリウム、硫酸、クロロホルム、エタノール及びアセトンは農薬分析用（片山化学工業株式会社製）を用いた。

固相カラムはSep-Pak Plus C₁₈を用いた。

ガラス瓶（1 L）はDURAN耐熱ねじ口瓶（SCHOTT社製）、ポリエチレン瓶（100mL, 1L）はPE細口瓶（（株）サンプラテック製）の新品を精製水及びアセトンで洗浄後使用した。

*広島県福祉保健部環境衛生課：

Environmental Sanitation Division, Welfare and Health Affairs Department, Hiroshima Prefectural Government.

装置は、分光光度計：UV-1600(島津製作所製)、高速液体クロマトグラフ(HPLC)：HP-1100(Hewlett-Packard製)、冷蔵庫：Chromato chambers(Anthony製)を用いた。

農 薬

アセトン、メタノール、ジクロロメタン及び無水硫酸ナトリウムは、農薬分析用(片山化学工業株式会社製)を用いた。固相カラムは、Sep-Pak Plus PS-2及びSep-Pak Plus Dry(Waters社製)を、吸引マニホールドは、12本立て用(GLサイエンス製)を用いた。

ガラス製アンプル(10mL)は、凍結乾燥用(株サンプラテック製)の新品を精製水及びアセトンで洗浄後使用した。その他ガラス瓶、ポリエチレン瓶は、陰イオン界面活性剤用と同様に処理し用いた。

装置は、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)：GC, HP-5890Series II, MS, HP-5971A (Hewlett-Packard製)を用いた。

3. 定量法

(1) 陰イオン界面活性剤

保存試験用試料は、水質基準に関する省令(平成4年12月12日厚生省令第69号)で定めるメチレンブルーによる吸光光度法により定量した[2]。また、洗浄剤の影響の検討は、HPLCにより、直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのみを対象に定量した[2]。なお、1試料につき5回の平行試験を実施した。

HPLCの測定条件は、カラム：Inertsil ODS-3 V 5 μ m 4.6×150mm、移動相：0.1M過塩素酸ナトリウム：アセトニトリル(35:65)、流速：1mL/min、検出波長：225nm。

(2) 農 薬

水質基準に関する省令(平成4年12月12日厚生省令第69号)で定める、ガスクロマトグラフ質量分析法により定量した。

GC-MSの測定条件は、スプリットレス法、SIMにより定量、イオン化電圧：70eV、測定質量：シマジンM/Z 201、チオベンカルブM/Z 100、カラム：DB-17MS 0.25 μ m×30m、膜厚0.25 μ m(J&W製)、注入温度：260°C、カラム昇温条件：80°C、3分間保持→25°C/minで150°Cまで昇温、1分間保持→15°C/minで270°Cまで昇温、10分間保持、検出器温度：280°C、キャリアガス流量：He 56mL/min。

4. 試料溶液の保存試験

(1) 陰イオン界面活性剤

試料溶液をガラス瓶及びポリエチレン瓶に入れ、室温及び冷蔵で保存し、それぞれの濃度を経時的に測定した。

(2) 農 薬

試料溶液①、②を室温及び冷蔵に保存し、それぞれの濃度を経時的に測定した。

5. 陰イオン界面活性剤測定における器具洗浄剤の影響

通常使用している化学実験用器具洗浄剤を、水道水を用いて、使用方法の記載のとおり10倍に希釀し洗浄液とした。これに、分液ロートを浸け一昼夜放置した。次に、この分液ロートを①そのまま乾燥、②蒸留水で洗浄、③アセトンで洗浄、④エタノールで洗浄した。

分液ロート①～④にそれぞれ蒸留水を規程量加え、陰イオン界面活性剤の濃度の測定を行なった。

また、家庭用洗浄剤についても、水道水で1万倍に希釀し洗浄液とし、同様に操作を行った。

6. 農薬の固相抽出操作の検討

(1) 抽出条件の検討

抽出速度の検討：試料溶液中の農薬を定法により、固相カラムに吸着させた後、ジクロロメタン5mLで①1mL/min、②3mL/min、③10mL/minの各流速で溶出させ農薬を測定した。

溶出液量の検討：農薬を吸着させた固相カラムに、3mL/minの流速でジクロロメタン5mLを流し、溶出液を1mL毎に採取し、農薬の濃度変化を測定した。また、バックフラッシュについても同様に検討した。

(2) 固相カラムの脱水方法の検討

試料溶液を通水したカラムを、①上水試験法記載の方法[3]、②無水硫酸ナトリウム(ロート上に層積)、③Sep-Pak Dry、④窒素ガス通気により水分を除去させ、それぞれの固相カラムから溶出された農薬の濃度を測定した。また、窒素ガス通気(④)については、通気時間についても検討した。

結果及び考察

1. 保存試験

(1) 陰イオン界面活性剤

1ヶ月間の保存試験を行った結果、ガラス瓶、ポリエチレン瓶とともに、室温中、冷蔵庫中いずれも安定であった。

(2) 農 薬

1ヶ月間の保存試験を行った結果、アンプルに注入、密封した濃厚溶液(①：5mg/L)、ガラス瓶に注入した希薄溶液(②：0.005mg/L)ともに、室温中、冷蔵庫中いずれも安定であった。

2. 器具洗浄剤の影響

陰イオン界面活性剤の分析で最も注意する必要があることは、洗剤の影響である。そこで、器具洗浄に使用した洗剤の影響について検討した。

化学実験用器具洗浄剤による検討結果を図1に示した。水で灌ぐことにより、分液ロートに付着した洗浄剤の97%が、さらに、エタノールで灌ぐとその99%が除去

されることから、実験に使用する器具を洗浄剤で洗浄後、蒸留水やエタノールで十分浸ぐことにより、器具洗浄剤による陰イオン界面活性剤の測定の影響は避けられることがわかった。

また、家庭用洗剤を用いた場合でも、水で96%、エタノールで99%が除去され、ほぼ同様の結果が得られた。

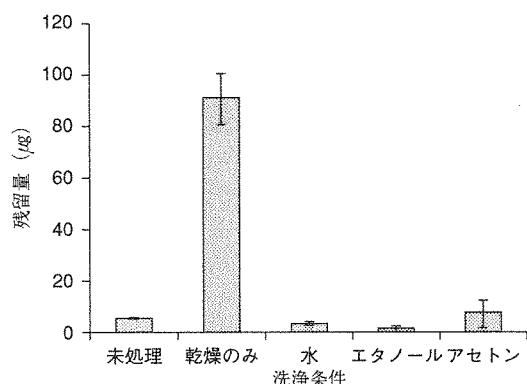


図1 陰イオン界面活性剤測定における分液ロートの洗浄方法による影響

未処理：洗浄液につける前の分液ロート
(実験室で通常に使用している状態の物)

3. 固相抽出条件の検討

精度管理を実施した際、分析結果にバラツキの大きい機関があった[1]。これは、固相カラムからの溶出方法や溶出時間、固相の乾燥方法など固相抽出操作による影響が考えられた。そこで固相抽出条件について検討を行った。

(1) 溶出速度の検討

表1に示す条件で、それぞれ固相カラムにジクロロメタンを流し、各流速におけるシマジン、チオベンカルブの回収率を測定した。その結果、表1示すとおり、毎分3 mL以下の流速でジクロロメタンを流すことにより、いずれの農薬も回収できることがわかった。また、固相カラムの逆から溶出させても(バックフラッシュ)同様の結果が得られた。

(2) 溶出液量の検討

上水試験法では、固相カラムから農薬をジクロロメタン3 mLで溶出するよう記載されている[3]。

そこで、ジクロロメタン3 mLが、固相カラムから農薬を溶出させるための十分量であるか検討を行った。その結果、図2に示すとおり、シマジンは定法、バックフラッシュとともに、ジクロロメタン3 mLではほぼ100%溶出された。しかし、チオベンカルブはジクロロメタン3

表1 固相カラムからの溶出速度の検討

溶出速度	シマジン				チオベンカルブ			
	1 mL/min	3 mL/min	3(BF)* mL/min	10 mL/min	1 mL/min	3 mL/min	3(BF)* mL/min	10 mL/min
平均 (mg/L)	0.0050	0.0050	0.0050	0.0044	0.0050	0.0050	0.0050	0.0039
偏 差 (%)	0.00012	0.00014	0.00013	0.00053	0.00010	0.00014	0.00018	0.00052
CV%	2.3	2.7	2.5	12	2.0	2.8	3.6	13
回収率 (%)	100	101	101	87.3	101	100	101	77.4

* : バックフラッシュによる溶出

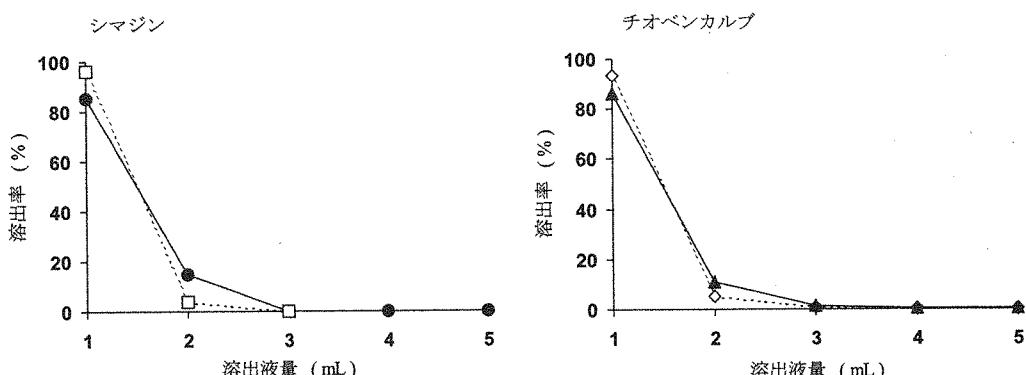


図2 固相からの溶出液量の検討
シマジン ●: 通常方向からの溶出, □: バックフラッシュ (逆方向からの溶出)
チオベンカルブ ▲: 通常方向からの溶出, ◇: バックフラッシュ

表2 固相カラムの脱水方法の検討

脱水方法		①上水試験法	②無水硫酸Na	③Sep-pak Dry	④窒素ガス ^{*2}
シマジン	平均 (mg/L)	— ^{*1}	0.0044	0.0049	0.0048
	偏 差 (%)	—	0.00050	0.00010	0.00030
	CV%	—	11.3	2.1	6.3
	回収率 (%)	—	88.5	97.0	96.7
チオベンカルブ	平均 (mg/L)	— ^{*1}	0.0043	0.0049	0.0048
	偏 差 (%)	—	0.00044	0.00012	0.00033
	CV%	—	10.3	2.4	6.8
	回収率 (%)	—	86.4	98.0	97.5

溶出速度 : 3 mL/min, 溶出液量 : 3 mL

^{*1} : 水分が除去できず測定不可, ^{*2} : 15 分間通気

表3 窒素ガスの通気時間の検討

N ₂ 通気時間 (min)	回収率 (%)				
	5	10	15	30	60
シマジン	103	100	99.3	101	97.4
チオベンカルブ	100	101	99.6	100	98.8

mLでは定法、バックフラッシュとともに固相カラム中に1%前後残留していることがわかった。したがって、両農薬を完全に溶出させるためにはジクロロメタンを5mL流す必要がある。

(3) 固相カラムの脱水方法の検討

上水試験法では、試料溶液を固相カラムに吸引通水後、さらに、15分間吸引により、水分を除去するよう記載されている。しかし、この方法では、固相カラム中の水分は十分に除去できない。そこで、固相カラムの脱水方法について検討した。

表2に示す条件で、それぞれ固相カラム中の水分の除去を行い、各方法におけるシマジン、チオベンカルブの回収率を測定した。

その結果、表2に示すとおり、Sep-pak Dryを使用した場合が、両農薬ともに最も良好な結果が得られた。しかし、Sep-pak Dryは高額である。そこで、このSep-pak Dryは無水硫酸ナトリウムが充填してあることから、これをロートに層積させ、同様に検討を行った。しかし、両農薬とも回収率は90%以下であり、変動係数(CV%)も10%以上とバラツキの多い結果となった。これは、密封系のSep-pak Dryの場合と異なり、ロート上では水分が無水硫酸ナトリウムに均等に接触されず、また、Sep-pak Dryのように加圧しないために、無水硫酸ナトリウムの洗い込みの差により、バラツキが生じた原因と考えられる。

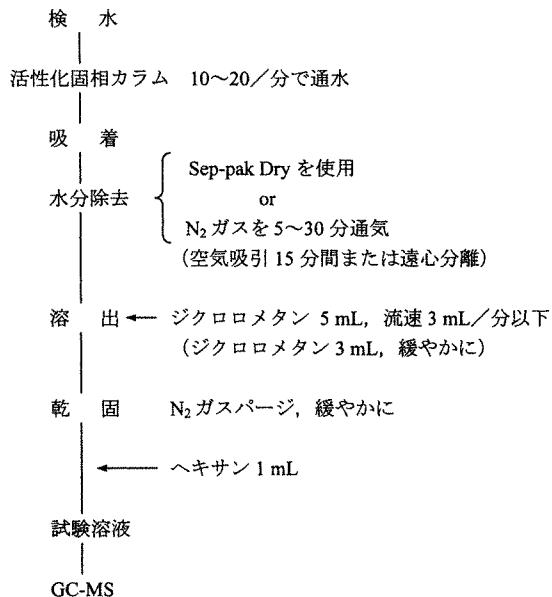


図3 水道水中の農薬の分析フロー（改良法）
() 内は上水試験法に記載の方法

次に、多くの精度管理実施機関で行っていた窒素ガスを、固相カラムに通気し水分を除く方法は、Sep-pak Dryと比較するとCV%が高いものの、両農薬ともに良好であった。また、窒素ガスの通気時間も表3に示すとおり、両農薬ともに、1時間通気すると若干減少が見られたが、30分以内であれば変動は見られなかった。

ま　と　め

陰イオン界面活性剤のメチレンブルーによる吸光光度法は、分析操作が煩雑であり、このことが誤差の一因となる可能性がある。したがって、ポナルキット法やオートアライザー等、比較的操作が簡便で技術的な差がない分析法が、分析精度向上のために、非常に有効な方法である事は前報で報告した[1]。陰イオン界面活性剤の分析上のもう一つの問題点は、分析に使用する器具の洗浄に使用する洗剤の影響である。このことについて検討した結果、使用器具を洗剤で洗浄後、水及びエタノールで十分灌ぐことが有効であることがわかった。

次に、農薬の分析は、固相カラムからの農薬の溶出方法や溶出時間、固相カラムの脱水方法など、固相抽出操作がバラツキの原因と考えられた。そこで、固相からの溶出条件を検討し、上水試験法記載の方法に改良を加え、図3に示す方法を確立した。

引用文献

- [1] 寺内正裕, 杉村光永, 井手吉範久: 広島県保健環境センター研究報告, 9, -, 2001.
- [2] 日本水道協会: 上水試験法1993年版, 400-404.
- [3] 日本水道協会: 上水試験法1993年版, 327-332.

