

(4) 固相抽出-液体クロマトグラフ/質量分析法によるダラポンおよびハロ酢酸

類の分析検討

株式会社住化分析センター

環境技術センター

木村 義孝

1. はじめに

厚生労働省により、平成 15 年 10 月 10 日付で「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」(健水発第 1010001 号)が公示された。この一部改正された水道法(以降、改正水道法と呼ぶ)において、水質管理目標設定項目 15 として農薬類が挙げられており、ダラポンは検査対象となっている農薬の一つである。

ダラポンの分析方法は、改正水道法で「別添方法 16 固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法」に規定されている。この分析方法は農薬 27 成分(分解生成物を入れると 28 成分)の一斉分析であるが、検討の結果ダラポンは良好な回収率が得られないことが判明した。

また、水道水の消毒副生成物であるハロ酢酸類の一部は改正水道法で水質基準として検査されているが、公定法はジアゾメタンによるメチル化後にガスクロマトグラフ/質量分析法で測定することとなっており、やや前処理操作が煩雑である。分析機器メーカーにより、ハロ酢酸類を誘導体化せずに液体クロマトグラフ/質量分析法で測定する事例がいくつか紹介されており、構造の類似したダラポンとの同時分析が可能である。

ここでは、固相抽出-液体クロマトグラフ/質量分析法による水質試料中のダラポンおよび類似物質であるハロ酢酸類の高感度分析について検討を行った結果を紹介する。

2. 実験および結果考察

2-1. 液体クロマトグラフ/質量分析法(LC/MS)によるダラポンおよびハロ酢酸類の測定

LC/MS 装置は 1100 LC/MSD SL (Agilent Technologies)、分離カラムは SUMIPAX ODS L-03-2015 (2.0×150 mm, 3 μm、住化分析センター)を使用した。移動相は 0.1%ギ酸/メタノール(0.01%ギ酸含有)、流速 0.2 mL/min でメタノールを 5%から 60%へグラジエント溶離させ 20 分間測定を行った。MS の測定モードはエレクトロスプレーイオン化(ESI)-負イオン検出が最適であった。

測定対象としたダラポンおよびハロ酢酸類の一覧および混合標準溶液の測定クロマトグラムを、**Table 1** および **Fig. 1** に示す。

物質により感度は異なるが、検出下限値は絶対検出量で 0.1 ng であった。検量線は、0.1~50.0 ng の範囲で相関係数 0.999 以上の直線性が得られた。検水 500 mL を前処理して最終溶液 1 mL とした場合の検出下限値は 0.02 μg/L となり、ダラポンの目標値 0.08 mg/L の 1/100 である目標定量下限値 0.8 μg/L を十分に満足できる感度での測定が可能である。

またここでは検討していないが、他の消毒副生成物であるハロアセトニトリルや飽水クロラー

ルの同時分析も可能と考える。

Table 1 測定対象としたダラポンおよびハロ酢酸類

物質名	略称	構造式	モニターイオン(m/z)	
			定量イオン	確認イオン
ダラポン (2,2-ジクロロプロピオン酸)	D CPA	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COOH}$	143.0	141.0
モノクロロ酢酸	M CAA	CH_2ClCOOH	95.2	93.2
ジクロロ酢酸	D CAA	CHCl_2COOH	127.0	129.0
トリクロロ酢酸	T CAA	CCl_3COOH	117.1	119.1
モノブromo酢酸	M BAA	CH_2BrCOOH	139.0	137.0
ジブromo酢酸	D BAA	CHBr_2COOH	216.9	218.9
トリブromo酢酸	T BAA	CBr_3COOH	250.8	252.8

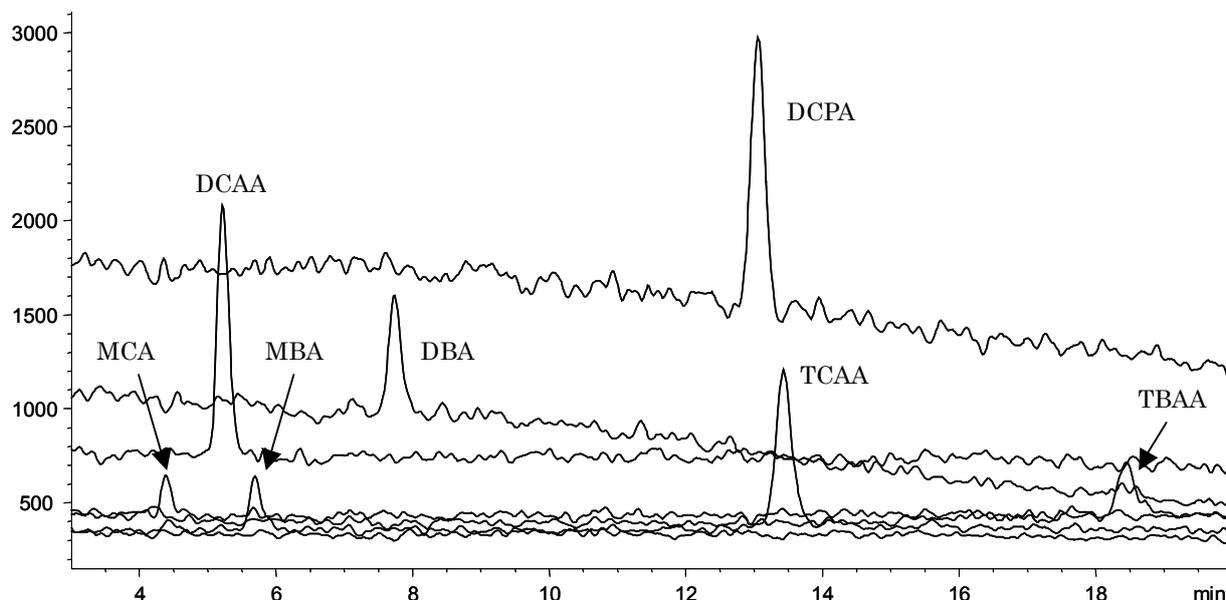


Fig. 1 混合標準溶液(10 µg/L)の測定クロマトグラム

2-2. 改正水道法の別添方法 16 によるダラポン分析の問題点

改正水道法の別添方法 16 の分析フローチャートを、**Fig. 2** に示す。添加回収率の確認のため、pH などを調整した精製水 500 mL に任意の濃度でダラポン標準物質を添加して、ジビニルベンゼン-メタクリレート共重合体の固相カラム Oasis HLB Plus (Waters) に Sep-Pak コンセントレーター (Waters) を用いて 10 mL/min で通水した。アセトニトリル 5 mL を用いてバックフラッシュ溶出した後、0.2 mL 以下まで濃縮して精製水で正確に 1 mL とし LC/MS で測定を行った。

測定の結果、ダラポンの添加回収率が約 5% と非常に悪かったため、固相カラムを通過した廃液を直接測定すると添加濃度の 90% 以上のダラポンが検出された。これにより、ジビニルベンゼン

-メタクリレート共重合体の固相カラムでは水質試料中のダラポンが抽出できないことが判明した。以上の結果より、改正水道法の別添方法 16 ではダラポンの分析ができないことになり、他の分析方法を適用する必要がある。

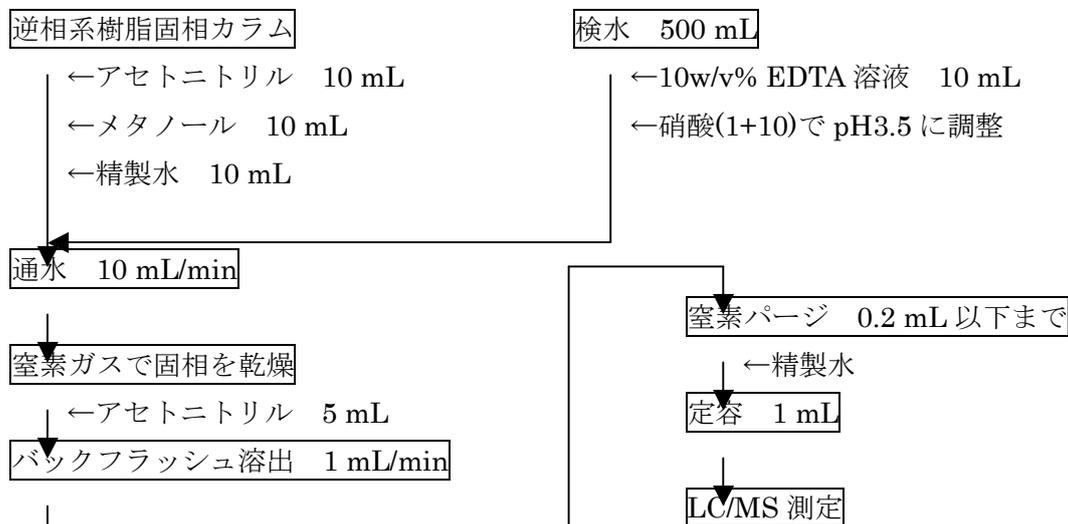


Fig. 2 改正水道法の別添方法 16 の分析フローチャート

2-3. 陰イオン交換固相カラムを用いたダラポン分析検討

ダラポンの基本骨格は有機酸であり、陰イオン交換固相カラムでの回収率向上が期待される。米国環境保護庁(US EPA)の分析方法「Method 552.1：イオン交換固相抽出と GC/ECD を用いた飲料水中のハロ酢酸類とダラポンの定量」においても、陰イオン交換樹脂を用いた分析方法が用いられている。

陰イオン交換樹脂を充填した固相カラム Sep-Pak Accell Plus QMA (Waters)を使用して精製水での添加回収試験を行った結果、約 90%の回収率が得られた。ただし、水道水および河川水での添加回収試験では 5%以下の回収率であった。水道水および河川水において回収率が低い原因として、試料中の夾雑イオン性物質によるイオン交換容量超過のため、ダラポンが捕集されないことが考えられる。検水の量を 100 mL 程度にすることで回収率の向上が予想されるが、検水の性状の違いによる回収率の変動には注意しなければならない。

2-4. 活性炭固相カラムを用いたダラポン分析検討

活性炭固相カラムである Sep-Pak AC-2 (Waters)を用いた場合、pH 調整をしていない試料では回収率が 5%以下であった。そこで pH を約 1.5 に調整して AC-2 に通水し、さらに 10%ギ酸/メタノールで溶出すると、精製水および河川水においてそれぞれダラポンの回収率が 70%以上と良好な結果が得られた。検液 pH および溶出液中ギ酸濃度による添加回収率の変化を、Fig. 3 に示す。

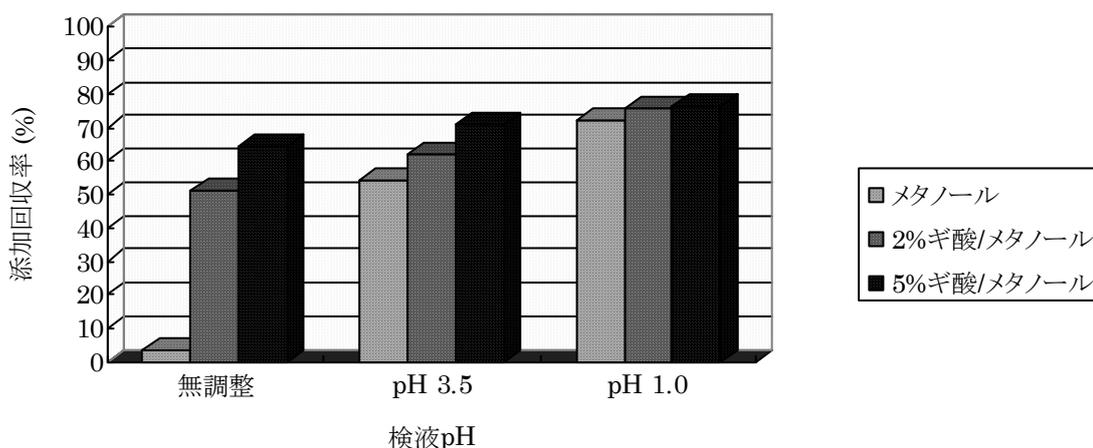


Fig. 3 検液 pH および溶出液中ギ酸濃度による添加回収率の変化

2-5. ダラポンとハロ酢酸類の同時分析

前述の活性炭固相カラムを用いたダラポン分析方法を用いて、ダラポンとハロ酢酸類の同時分析を行った。添加回収試験の結果を、**Table 2** に示す。

Table 2 活性炭固相抽出-LC/MS 法によるダラポンとハロ酢酸類の添加回収率

測定対象成分	精製水	河川水
DCPA	75.1	72.7
MCAA	72.0	-
DCAA	80.4	-
MBAA	65.7	-
DBAA	69.8	-

※添加濃度 100 ng/L(検水中)。河川水は、ダラポンのみ測定。

測定結果より、ハロ酢酸類の回収率は 65.7~75.1%とやや低い値であった。活性炭固相抽出法は検液の pH 調整や溶出液の工夫が必要であり、最適条件は未だ検討の余地がある。

3. まとめ

改正水道法の別添方法 16 によるダラポン分析には、上述したようにいくつかの問題があり、この方法を適用する際には注意が必要である。

ハロ酢酸類についてはいくつかの分析方法があり、測定対象とする検水の種類により適切な方法を選択する必要がある。試料量の増減により回収率が変化することは珍しくなく、安定して精度良く高感度に分析できる方法の開発が望まれる。