

## (2) 固相抽出-GC/MS 法による水道法農薬類の回収率向上について

株式会社 上総環境調査センター

○北橋 薫 佐藤 充昭

### 1. はじめに

近年、多種多様な化学物質の毒性について国民の関心が高まってきており、各種分析評価が実施されるようになってきた。水道水の水質においても、平成 15 年に厚生労働省所管の水道法が大幅に改正され、水質管理目標設定項目に農薬類が指定された。これら農薬類 101 項目のうち 68 項目が固相抽出-GC/MS 法で分析する項目であり、多種類の農薬を効率よく分析するため、多成分一斉分析を行っている。しかしながら、実際は良好な回収率を得ることができない項目が存在したため、その回収率向上の方法について検討を行った。具体的には、目標値である回収率 80~120% に収まらない農薬の選定を行った他、検水の pH 値最適化の検討及び固相カラムの種別検討を行ったので、その結果を報告する。

### 2. 現状の分析方法と回収率

#### 2. 1 分析方法

厚生労働省の通達により、分析は公定法通りに行うことになっている。その分析フローを図 1 に示す。はじめに検水 500ml を分取し、あらかじめコンディショニングした固相カラムに 10~20ml/min の流量で検水を通水させる。その後、検水の入っていた容器を精製水で洗い込み、この洗液も固相カラムに通水させ、さらに精製水 10ml を用い固相カラムを洗浄する。次に 30 分以上窒素パージを行い、固相カラムを乾燥させた後、ジクロロメタン 3ml を固相カラムに流し込み、溶出させる。この溶出液を窒素パージで 0.8ml 以下に濃縮した後、内部標準液を添加し、ジクロロメタンで 1ml に定容する。この試験溶液を GC/MS により測定する。



図1 公定法の分析フロー

#### 2. 2 公定法による回収率

上記方法により農薬類 68 項目を固相抽出-GC/MS 法で一斉分析した結果、目標回収率を満たせない農薬が 28 項目存在した。その結果の一部を表 1 に示す。

表1 公定法による回収率分析結果

農薬名	回収率 (%)	備考
クロルピリホス	55	検水pH値 : 6.9 固相カラム : スチレンジビニル ベンゼン共重合体
エトフェンブロックス	45	
フェンチオン	57	
エチルチオメトン	52	
ピリプロキシフェン	67	

\*回収率が向上した項目の一部を抜粋

### 3. 回収率向上の検討

#### 3. 1 測定条件の最適化

感度に最も影響を与える注入口温度及びイオン源温度条件の最適化について比較検討を行った。

#### 3. 2 検討内容

- (1) 農薬類には、様々な農薬が含まれている。逆相クロマトグラフィーによる固相抽出では酸性化合物は酸性側で、塩基性化合物はアルカリ性側で分子状態となり、固相カラムへの保持を高めることができるため、検水中の pH 値が回収率向上に大きく影響を与えるものと考え、pH 値可変時の比較検討を行った。
- (2) 固相カラムの種別検討を行うことにより、回収率向上が認められると考え、固相カラム 3 種類の比較検討を行った。

#### 3. 3 検討方法

- (1) 検水の pH 値最適化の検討として、目標回収率を満たせない項目において、pH 値を 2～12 まで可変させ、回収率の比較を行った。
- (2) 固相カラムの種別検討として、A 製品、B 製品及び C 製品の固相カラムに対し、回収率の比較を行った。

#### 3. 4 実試料の測定

実試料測定後、その妥当性を確認するため標準物質を添加して添加回収試験を行い回収率の確認を行った。

### 4. 結果

水質管理目標設定項目の農薬類分析において、回収率向上を目的とし、検水の pH 値最適化の検討及び固相カラムの種別検討を行ったことにより、以下の結果を得た。

- (1) 農薬類分析では、検水の pH 値を最適化することにより回収率の向上が認められる項目があることがわかった。
- (2) 固相カラムの種別検討を行うことにより、試料の回収率に大きく影響を及ぼすことがわかった。

- (3) 検水の pH 値最適化の検討及び固相カラムの種別検討を行った結果、回収率が向上した農薬類の項目数は、18/28 項目であり、公定法に比べ約 5%～40% も回収率を向上することができた。その結果の一部を表 2 に示す。

表2 pH値及び固相カラムの条件と回収率の結果

農薬名	pH値	固相カラム	公定法(%)	検討後の回収率(%)
クロルピリホス	4	C	55	85
エトフェンプロックス	4	C	45	85
フェンチオン	10	C	57	97
エチルチオメトン	12	C	52	81
ピリプロキシフェン	2	A	67	85

\*回収率が向上した項目の一部を抜粋

### 5. 今後の課題

- (1) 目標回収率を満たせない項目について、更なる検討を行う。
- (2) 68 項目をグループ分けし、分析時間の短縮化を図る。