

環境試料中の有機銅(オキシシン銅)分析における懸濁物(SS)の影響

沼辺 明博 村田 清康

要 約

ジクロロメタンを用いた溶媒抽出による環境水中の有機銅の分析について、共存するSSの影響を添加回収実験により検討した。

SSを52.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 含む河川水に対する添加回収実験では20%以下の低い回収率しか得られず、共存するSSの影響の大きいことが示された。しかし、河川浚渫泥を用いSSの量を変化させて行った実験では、いずれも80%以上の回収率が得られ、有機銅の回収率はSSの量よりもその性状に大きく左右されることが明らかとなった。また、低回収率の試料に対してろ過を行い、溶存態と懸濁態に分離して回収率を求めた結果、溶存態として60%以上回収され、懸濁態として得られた量を合わせると70%以上の回収率が得られた。したがって、SSを多量に含んだまま溶媒抽出を行うと正確な分析結果が得られないことがあり、溶存態と懸濁態に分けた形態別分析を行う必要がある。また、形態別分析は、試料の性状によっては長時間を要し、より効率的な分析法の開発が望まれる。

1 緒 言

ゴルフ場では、除草剤、殺菌剤、殺虫剤など多くの種類の農薬が使用されている。また、ゴルフ場は河川の上流部に造成されることが多く、ゴルフ場からの排水が流入した河川水は、水道水源や農業用水など様々な目的で利用されている。このため、厚生省と環境庁は1990年にゴルフ場で多く使用される農薬21種について、水道水中の暫定水質目標¹⁾及び排水中の暫定指針値²⁾を設定し、分析法も同時に示した。翌1991年には9種が追加改正され現在にいたっている。

これらの農薬の中で、有機銅は積雪地帯のゴルフ場で芝の雪腐病予防のために多量に用いられている魚毒性の高い農薬であり、1989年11月には散布直後の降雨による流出で養魚場に大きな被害を与える事故が発生した³⁾。その後、有機銅の使用量は徐々に減少してきているが、ある種の雪腐病菌に対して、これに代わる有効な薬剤が見いだされていないこともあり、北海道のゴルフ場で最も使用量の多い農薬である。

有機銅の分析法として、環境庁、厚生省ともジクロロメタンによる溶媒抽出法を示している。環境庁の方法は事前に試料の減圧濃縮を行うため分析操作に長時間を要し、多試料を速やかに分析することができない。一方、厚生省の方法は減圧濃縮を行わず、塩化ナトリウムを加えて直ちに溶媒抽出を行うこと、としている。家合ら⁴⁾は、減圧濃縮を行わず直接抽出を行った場合でも70%以上の回収率が得られ、分析結果にも大きな違いはなく、分析時間が短縮できることを報告している。しかし、試料水中に懸濁物質(SS)が多量に存在する場合、溶媒抽出の操作が煩雑となり、分析結果にも影響をあたえることが考えられるが、

このことについて検討した報告は見られない。著者らは有機銅分析におけるSSの共存の影響について検討した結果、SSの性状が分析結果に大きく影響することが明らかとなった。

2 実験方法

2.1 試料の調製

Sample A：石狩川・札幌大橋(1991.12.1)より採取した河川水(SS 52.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 1000mlに有機銅標準液(12.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ メタノール溶液) 1mlを添加して試料とした。

Sample B：発寒川・清水橋(1992.12.1)より採取した河川水に札幌大橋河岸より採取した浚渫泥を加えてSS 107 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の試験水を調製した。この試験水を河川水で逐次希釈し、SS 56.5, 29.2, 16.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の試験水を調製し、これらの試験水1000mlに有機銅標準液(10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ メタノール溶液) 1mlをそれぞれ添加してSS濃度の異なる4種の試料を調製した。

Sample C：30ml共栓付試験管に豊平川・環状北大橋(1992.11.5)より採取した河川水5mlと0.2%ペプトン溶液5mlを入れ、有機銅標準液(500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ジメチルスルホキシド溶液)を添加して有機銅5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の試料水を調製した。

Sample D：河川水の代わりに滅菌蒸留水を用い、Sample Cと同様の試料水を調製した。

Sample E：1000mlの三角フラスコにSample Cで用いた河川水500mlを秤取し、有機銅標準液を添加して1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の試料水を調製した。

Sample F：ゴルフ場排水のろ液(Whatman GF/C)を用い、Sample Eと同様の試料水を調製した。

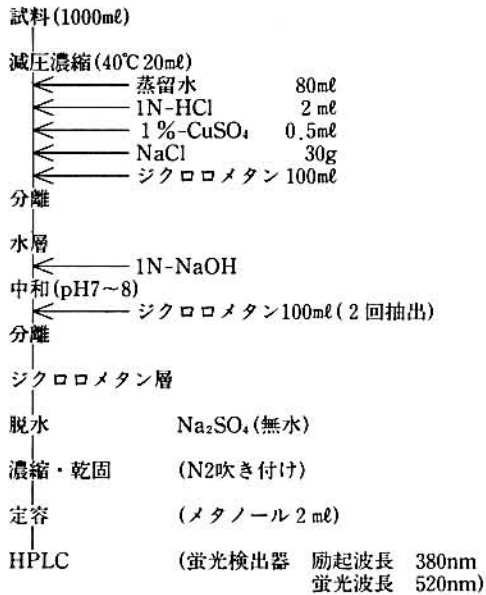


図1 環境庁が示した分析法のフローチャート

2.2 実験方法

環境庁が示した分析法を図1に、今回検討した分析法を図2に示す。図2は厚生省が示した方法にほぼ準じている。

Sample AおよびSample Bについては、試料をよく振り、SSを均一に分散させてから、その500mlを秤取りし、次のRun1~3の方法で回収率を求めた。なお、有機銅添加後は冷蔵庫内に静置した。

- Run 1: 図2の分析フローに従い回収率を求めた。
- Run 2: Run 1より、塩酸性下での抽出操作を省き、試料に直接塩化ナトリウム25gを加え、Run 1の中和以降の操作を行い回収率を求めた。
- Run 3: 試料をガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C 47mm)でろ過し、ろ液はRun 1と同様に分析し溶存態の有機銅を求めた。フィルターはジクロロメタン10mlで3回超音波抽出を行い、無水硫酸ナトリウムで脱水・濃縮後、メタノール溶液とし懸濁態量を求めた。

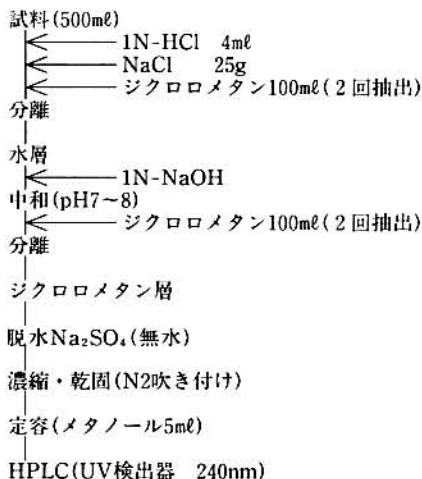


図2 今回検討した分析法のフローチャート

Sample Aは有機銅添加後1週間以内にRun 1, 3の方法で、Sample Bは1日及び2週間後にRun 1, 2の方法で分析した。

Sample CおよびSample Dについては阪大法による微生物分解試験を行った。すなわち、30°C 遮光下で振とう培養し、適当な時間経過後有機銅の残存量を求めた。

Sample EおよびSample FはRiver die-away法(RDA法)による微生物分解試験を行った。すなわち、20°C 遮光下で好氣的条件で振とう培養し、適当な時間間隔で10mlをサンプリングし有機銅の残存量を求めた。

分析には高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いた。その測定条件を以下に示す。

- ・ HPLC: 日立 L-6200
- UV検出器: 日立 L-4250 (240 nm)
- カラム: 化学検査品協会 L-column ODS (4.6mmφ x150mm)
- 移動層: 0.1% EDTA-2Na含有 50-mMリン酸緩衝液(pH 3.5)/アセトニトリル (1:1)
- 流量: 0.8ml/min.

3 結果と考察

Sample Aに対する添加回収実験の結果を表1に示す。Run 3の形態別分析から、添加量の60%以上が溶存態として、10数%が懸濁態として回収され、全体としては70%以上の回収率が得られた。しかし、SSが共存した状態でRun 1により回収率を求めると、20%以下の低い回収率しか得られず、Run 3と比べ変動係数も大きいなど、SSの共存が分析結果に大きな影響を与えていることが明らかとなった。

次に、Sample Bに対する添加回収実験の結果を表2に示す。Run 1においてSample Aより多いSSが共存するに

表1 Sample A による添加回収実験結果 (有機銅添加量 6.1 μg/500ml:n=5)

		回収量	標準偏差	変動係数	回収率
Run 1		1.03 μg	0.369	0.359	16.8%
Run 3	溶存態	3.90	0.323	0.083	63.9
	懸濁態	0.78	0.209	0.269	12.7
	計	4.68	0.358	0.076	76.6

表2 Sample B による添加回収率 (%) (有機銅添加量 5.0 μg/500ml)

SS濃度 (μg/ml)	静置時間	Run 1	Run 2
16.1	1日	84.9	
29.2		82.7	
56.5		89.9	
107		84.6	87.3
107	2週間	79.7	65.3

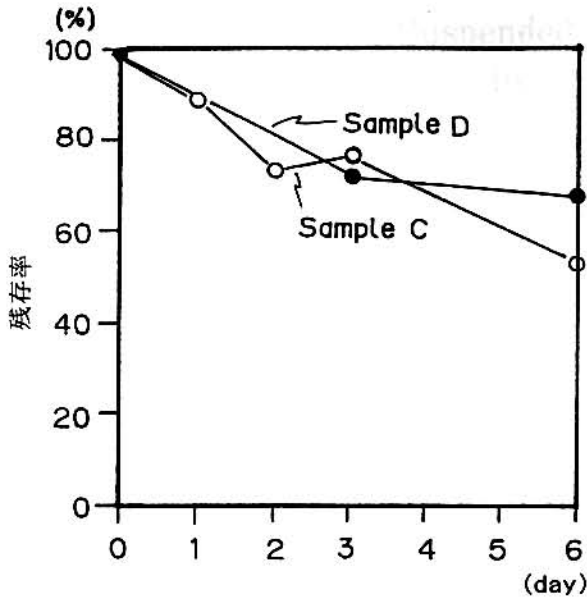


図3 阪大法による微生物分解試験結果

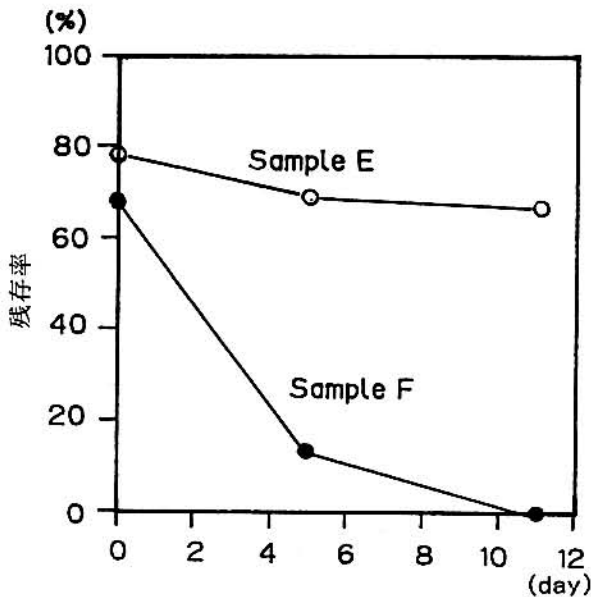


図4 RDA法による微生物分解試験結果

もかわらず80%以上の回収率が得られ、Sample AとSample Bでは異なった結果が得られた。また、SSの共存量に対する依存性も認められず、Run 1における有機銅の回収率の低下は、SSの共存によってのみ起こるのではなく、SSの質が大きく影響しているものと思われる。

有機銅添加後の経過時間を1日と2週間で比較すると、Run 1では冷蔵庫(5°C)に保存すると回収率に差は見られなかった。しかし、Run 2では2週間後に回収率が若干小さくなる傾向が見られた。Run 1では塩酸酸性とすることによりオキシンは一旦遊離するが、中和すると錯体が再形成され添加直後に近い状態になったものと思われる。

Sample CとSample Dに対する阪大法による試験結果を図3に、Sample EとSample Fに対するRDA法による試験結果を図4に示す。図3では河川水を用いた場合と滅菌蒸留水を用いた場合の有機銅の減少パターンに差は見られず、有機銅は微生物分解をあまり受けないことが示唆さ

れた。一方、図4においては、河川水は初期値が若干小さいほかは図3と同様の減少パターンを示したが、ゴルフ場排水では急激な減少が見られた。

この微生物分解試験では、

- (1) Sample Fはフィルターでろ過しきれない微細な濁りがあり、かつ、微褐色に着色していた。
- (2) 濁りのある土壌抽出液(ゴルフ場で採取した土壌を十倍量の滅菌蒸留水に加え振とう後、東洋Na2ろ紙でろ過)を用いてSample Cと同様に調製した有機銅添加直後の試料から、添加量の10~20%の有機銅しか回収できなかった。
- (3) 微生物分解試験のときの分析では、酸性抽出の操作を行っていない。

これらのことから、図4のゴルフ場排水における有機銅の急激な減少は、すべてが微生物による分解とは考えられず、有機銅の分析において水質、特に共存するSSが回収率の低下に影響したものと思われる。

北海道は気候が冷涼なため、ゴルフ場での農薬使用量は年間482g(18ホール当り;1991年)と他府県に比べ少ない⁵⁾。しかし、その約9割が殺菌剤で、しかも有機銅は殺菌剤の約45%を占め、積雪直前の短期間に集中して散布されている。1989年の流出事故でも示されたように、ゴルフ場からの農薬は降雨時に多く流出することが知られている⁶⁾。また、一般に降雨時にはSSの量も増加する⁷⁾ことから、有機銅の分析は水質、特に濁り(SS)の影響を十分考慮して行うことが重要である。

最近、クリーンな分析の観点から有機溶媒の使用を極力おさえようとする試みがなされ、固相抽出法が主流となりつつある。有機銅の分析に関しても固相抽出法が開発されているが、固相抽出法では多量のSSの存在が分析を困難にするため試料をろ過して分析を行うことが多い。一般に環境水中の農薬は溶存態として含まれるものが多いと思われるが⁸⁾、有機銅では10~20%が懸濁態に移行しており(表1)、懸濁態についても十分考慮して分析を行う必要がある。

4 結 語

有機銅分析におけるSSの影響について検討するため添加回収実験を行い、次の結果を得た。

- (1) 共存するSSの性状により回収率が極端に低下することがある。
- (2) 添加した有機銅の10~20%が懸濁態へ移行した。
- (3) 試料をろ過し、溶存態と懸濁態に分けて分析すると70%以上の回収率が得られ、形態別の定量法は有効であることが示された。
- (4) 多量のSSを含む試料はろ過に長時間を要することから、より迅速で簡便な分析法の開発が望まれる。

参 考 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局：ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について (1990)
- 2) 環境庁水質保全局：ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指針について (1990)
- 3) 北海道：北海道環境白書'90 (1990)
- 4) 家合 浩明, 尾崎 邦雄：ゴルフ場で使用される農薬の分析の検討 (第1報), 新潟県衛公研年報, **6**, 121 (1990)
- 5) 北海道：北海道環境白書'92 (1992)
- 6) 辻 正彦, 中野 武, 奥野 年秀：ゴルフ場農薬の流出モニタリング, 環境化学, **1**, 71 (1991)
- 7) 海老瀬 潜一：面源負荷の流出に及ぼす水文条件の影響, 国立公害研報告, **95**, 57 (1986)
- 8) 沼辺 明博, 井上 隆信, 海老瀬 潜一：田園地河川における水稲移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, **15**, 662 (1992)

Interference of Suspended Solids on Oxine-copper Analysis in Natural Water

Akihiro Numabe and Kiyoyasu Murata

Abstract

The interference of suspended solids on oxine-copper analysis with solvent extraction technique was investigated. A river water sample containing suspended solids of $52.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ was extracted with dichloromethane. Recovery in parenthesis for this sample was less than 20%.

The same sample was filtrated with a glass fiber filter (Whatman GF/C). The filtrate and particles were extracted separately with dichloromethane. Total recovery was over 70%.

Other river water samples were prepared as suspended solids of $16.2\text{-}107 \mu\text{g}/\text{ml}$ with river sediment. These samples were extracted with dichloromethane. The recoveries were over 80%.

These results suggest that recovery for oxine-copper analysis is influenced by quality of suspended solids rather than their amounts. In water samples containing large amounts of suspended solids, filtrates and particles must be analyzed individually.