

〔資料〕

## 溶媒抽出による有機燐化合物の測定方法の検討

石川県生活環境部 環境政策課 金 曾 将 弘

### 〔和文要旨〕

排水を対象とした溶媒抽出による有機燐化合物の測定方法について、抽出操作と濃縮操作の観点から、酢酸エチル、ヘキサン、ベンゼン及びジクロロメタン溶媒を比較検討した。酢酸エチルについては、メチルジメトンが分解するため測定を行うことは困難であると考えられた。抽出操作については、ベンゼン、ジクロロメタンに比べ、ヘキサンではメチルジメトンが有機層に分配されにくかった。濃縮操作については、メチルジメトンの回収率に影響を及ぼす要因について更なる検討が必要であると考えられた。ジクロロメタンでは、添加回収試験を実施したところ、改正前の告示の測定方法に比べて少量の溶媒で十分な抽出が可能であった。

キーワード：溶媒抽出、安定性、分配係数、濃縮、メチルジメトン

本稿の一部は以下で発表した。

第59回日本水環境学会年会 2025年3月17～19日 北海道

### 1 はじめに

有機燐化合物（パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン及びEPNに限る。以下同様）については、「排水基準を定める省令」（昭和46年6月21日付総令第35号）により、1 mg/Lの排水基準が設定されている。その測定方法については、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」（昭和49年9月30日付環告第64号。以下「告示」という。）の付表一において、溶媒抽出による方法が示されており、その概略は図1のとおりであった（以下「旧法」という。）。また、当該告示については令和7年3月31日付環境省告示第36号により改正され、日本産業規格K0102-4 7.2.1及び7.2.3に定める方法（以下「新法」という。）となっている。

抽出に用いる有機溶媒については、旧法ではヘキサンによるほか、備考において「ヘキサンの代わりにベンゼン又はジクロロメタンを用いることができる」とされて

おり、新法ではヘキサン又は10%クロロホルム含有ヘキサンを用いることとされている。このうち、ヘキサン抽出については、メチルジメトンの回収率が低いことが知られており、門松<sup>1)</sup>はヘキサンを用いて旧法により操作を行った場合、抽出段階及び濃縮段階におけるメチルジメトンの回収率がそれぞれ28.5%及び0%となったことを報告している。また、下水試験方法<sup>2)</sup>には、有機燐化合物の測定について「ヘキサンによる抽出では、メチルジメトンの抽出率が低いので、酢酸エチル（ベンゼン又はジクロロメタン）を用いるのが良い」との記載がある。10%クロロホルム含有ヘキサンについては、蔵楽ら<sup>3)</sup>の報告によれば、2回抽出したときのメチルジメトンの回収率は平均で77.8%と、同条件でヘキサン抽出した場合の23%と比べると高いものの、必ずしも良好とは言いきれない。

今回、排水中の有機燐化合物のより効率的な測定方法の検討のため、旧法に記載のあるヘキサン、ベンゼン及びジクロロメタンと、下水試験方法に記載のある酢酸エ

A Study on the Measurement of Organic Phosphorus Compounds (Parathion, Methylparathion, Methyl Demeton and EPN) by Solvent Extraction. by KANESO Masahiro (Environmental Policy Division, Living and Environment Department, Ishikawa Prefecture)

Key words : Solvent Extraction, Stability, Partition Coefficient, Concentration, Methyl Demeton

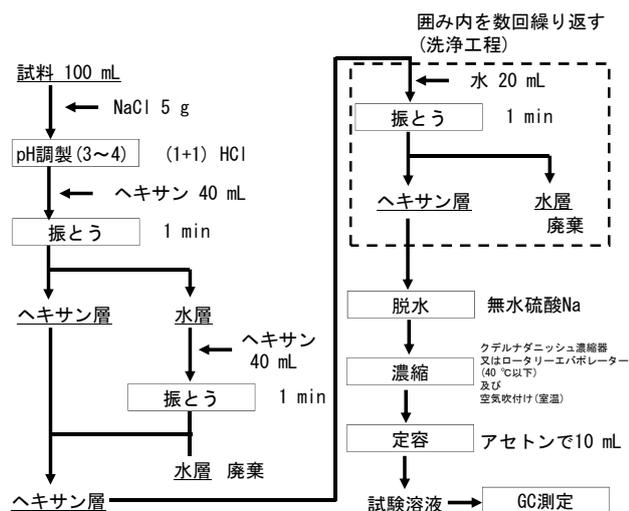


図 1 有機燐化合物の測定方法 (旧法)

チルについて、有機燐化合物の分配係数を求めることなどにより抽出操作を検討した。また、これに加えて濃縮操作における回収率を確認し、これらを踏まえて測定方法について検討したので報告する。なお、新法で規定されている10%クロロホルム含有ヘキサンについては、

分液操作中にクロロホルムが水層に移動し濃度が変動する影響により、条件検討が難しいことから、蔵楽らが実験により得た回収率と各有機溶媒の理論的な回収率を比較することとした。

## 2 方 法

### 2・1 試薬

試薬は表 1 に示されるものを用いた。

### 2・2 対象物質

有機燐化合物 (パラチオン, メチルパラチオン, メチルジメトン及びEPN) とした。

### 2・3 検討対象とする有機溶媒

酢酸エチル, ヘキサン, ジクロロメタン及びベンゼンとした。

### 2・4 GC-FPD 測定条件

有機燐化合物の測定は, GC-FPD (P フィルタ) によった。測定条件は表 2 のとおりとした。

### 2・5 検量線

検量線については、高濃度域は0.05, 0.1, 0.5, 1 mg/L の 4 点、低濃度域は0.01, 0.05, 0.1, 0.5 mg/L の 4 点

表 1 試薬等

名称	メーカー	型番	備考
超純水	ADVANTEC(株) Thermo scientific(株)	RFD240NC Genpure UV-TOC xCAD plus	前処理 (蒸留) } 前処理後精製し使用 精製
塩化ナトリウム	富士フィルム和光純薬(株)	199-10015	残留農薬・PCB 試験用
塩酸	富士フィルム和光純薬(株)	081-03475	有害金属測定用
硫酸ナトリウム	富士フィルム和光純薬(株)	197-07125	残留農薬・PCB 試験用
混合標準原液	富士フィルム和光純薬(株)	159-01483	有機燐化合物各1 mg/mL, トルエン溶液
酢酸エチル	富士フィルム和光純薬(株)	052-06981	残留農薬・PCB 試験用
ヘキサン	富士フィルム和光純薬(株)	083-07911	残留農薬・PCB 試験用
ベンゼン	富士フィルム和光純薬(株)	028-14751	残留農薬・PCB 試験用
ジクロロメタン	富士フィルム和光純薬(株)	043-28451	残留農薬・PCB 試験用

表 2 GC-FPD の測定条件

GC 条件	
GC	(株)島津製作所 GC-2010Plus
カラム	Agilent社製 J&W DB-5 30 m × 0.53 mm, 膜厚1.50 μm
注入方式	スプリットレス (サンプリング時間1 min)
注入量	1.0 μL
キャリアガス	He
制御モード	線速度 (79.2 cm/sec)
気化室温度	270 °C
オープン温度	150 °C - 20 °C /min - 230 °C (20 min)
FPD 条件	
検出器温度	270 °C
水素ガス	62.5 mL/min
空気	90 mL/min

とした。検量線溶液は、各有機溶媒又は各水飽和有機溶媒で1 mg/Lに混合標準原液を希釈し、水飽和有機溶媒の場合は無水硫酸ナトリウムにより脱水を行った後、各有機溶媒で希釈しGC-FPD測定に供した。有機溶媒の場合は脱水を行わず各有機溶媒で希釈しGC-FPD測定に供した。なお、添加に用いた液と検量線溶液を同一として回収率を精度よく測定するため、検量線は、添加した溶液が水飽和有機溶媒の場合は当該水飽和有機溶媒を、添加した溶液が水飽和でない有機溶媒の場合は当該有機溶媒を希釈して調製した。

## 2・6 測定方法

### (1) 有機燐化合物の安定性の確認

#### ア 水飽和有機溶媒による検量線溶液の安定性確認

水飽和有機溶媒中における有機燐化合物の安定性の確認が必要であった物質について、濃度の経時変化を確認した。有機溶媒100 mLを200 mL分液漏斗にとり、超純水10 mLを加えて10分間振とうした後、透明になるまで静置したのち水層を取り除き、水飽和有機溶媒を調製した。混合標準原液50 µLを水飽和有機溶媒で50 mLに定容して各有機燐化合物の1 mg/L溶液とし、その約6 mLを無水硫酸ナトリウム3 gで脱水した後、これを1つのバイアルに詰め連続的に51回（約24時間）GC-FPD測定を実施し、クロマトグラフのピーク面積値の時間変化を確認した。なお、各溶液の調製からの時間は調製時の時刻とGCに注入した時刻の差分により求めた。

### イ 水飽和していない有機溶媒による検量線溶液の安定性確認

安定性の確認が必要であった有機溶媒について、混合標準原液50 µLを各有機溶媒で50 mLに定容して各有機燐化合物の1 mg/L溶液とした。先の方法と同様に連続的に51回GC-FPD測定を実施し、ピーク面積値の時間変化を確認した。

### (2) 分配係数の測定（抽出操作における回収率）

抽出条件について検討するため、JIS Z7260-107（分配係数（1-オクタノール/水）の測定-フラスコ振とう法）（2000）を準用し、各有機溶媒について分配係数の測定を実施した。具体的な測定条件は表3のとおりとした。水層については、旧法及び新法の抽出操作を想定し塩化ナトリウムを添加してpH調製を実施したものと、図1に示す洗浄操作を想定し超純水で実施したものを留意した。また、pH調製については、旧法において3～4と幅があることから、3.0、3.5又は4.0の3種類について検討した。検量線は、分配操作に用いた標準液（溶媒は各水飽和有機溶媒）から調製し、高濃度域で測定した。

### (3) 濃縮操作における回収率

旧法におけるロータリーエバポレータ及び窒素吹き付けによる濃縮操作全体において課題がないか検討するため、旧法に沿った操作を実施し、回収率を確認した。混合標準原液を各有機溶媒で希釈して各1 mg/Lの標準液を調製し、この標準液10 mLをホールピペットによりナスフラスコへ分取した。（添加量：10 ng）メスシリ

表3 分配係数の測定条件

溶液調製の条件	
水飽和有機溶媒の作成	有機溶媒300mLを500mL分液漏斗にとり、超純水30mLを加えて10分間振とう。透明になるまで静置して有機層を使用。
有機溶媒飽和水(NaCl有)の作成	超純水400mLを500mL分液漏斗にとり、塩化ナトリウム20gを添加。有機溶媒40mLを加えて10分間振とう。透明になるまで静置して水層を使用。
有機溶媒飽和水(NaCl無)の作成	超純水50mLを100mL分液漏斗にとり、有機溶媒5mLを加えて10分間振とう。透明になるまで静置して水層を使用。
有機層の作成	混合標準原液200µLを水飽和有機溶媒で200mLに希釈し使用。（希釈後濃度：各成分1mg/L）
水層の作成	有機溶媒飽和水（NaCl有）約100mLを（1+200）塩酸を用いてpH3.0、3.5、又は4.0に調製し使用。若しくは有機溶媒飽和水（NaCl無）をそのまま使用。
分配操作の条件	
有機層と水層の体積	公定法の体積比に近づけて設定。 有機層3mLに対し、水層1.5mL、3.0mL、6.0mLの3通りについて、n=2の平行試験（計6本）
分配容器	10mL比色管
平衡化方法	試験管を3秒/1往復の速度で180度回転させる操作を手動により5分間実施 その後、20℃の水浴に約1時間静置して平衡化
遠心分離	なし（容器破損のおそれのため）
濃度の測定	有機層：約2mLをパスツールピペットで分取し、無水硫酸ナトリウム1gで脱水後、GC-FPDにより測定。 水層：添加した全量から、上記測定結果を用いて計算した有機層中の量を引いて算出。
数値の処理	分配係数の計算は0.001mg/Lを下限值として扱い、それ以下の端数処理は分析機器によった。 有機層の濃度が添加濃度（1mg/L）を超えた場合は、添加濃度により計算した。

ンダーを用いて各有機溶媒 70 mL を加えたのち、40 °C (ジクロロメタンは 30 °C) の水浴につけロータリーエバポレータで 4 mL 以下まで濃縮した。各有機溶媒で約 2 mL × 2 回濃縮管に洗いこみ、窒素を吹き付けて約 0.5 mL とした後、各有機溶媒で 10 mL に定容して GC-FPD 測定を行った。それぞれ n = 5 の平行試験を行い、回収率を確認した。検量線は、添加に用いた標準液 (溶媒は各有機溶媒) から調製し、高濃度域で測定した。旧法及び新法では、濃縮後の定容はアセトンにより行うこととされているが、添加に用いた液と検量線溶液を同一として回収率を精度よく測定するため、アセトンではなく各種有機溶媒にて定容した。

また、濃縮する過程において、有機燐化合物の散逸が見られる場合、ロータリーエバポレータの圧力を変更して濃縮する追試験を実施した。設定圧力は 250, 220, 190, 160, 130 hPa の 5 段階とし、各圧力に対して n = 1 の試験を 2 回独立に実施した。なお、追試験の前に機材の更新があり、前段の試験時には濃縮時の正確な圧力は不明であったが、追試験時には正確な圧力制御が可能となった。その他の実験条件は先と同様とした。

### 3 結果と考察

#### 3・1 有機燐化合物の安定性の確認

##### (1) 水飽和有機溶媒による検量線溶液の安定性確認

水飽和有機溶媒の検量線を作成したところ、酢酸エチルでは他の溶媒と同じ保持時間 (以下、RT とする) にメチルジメトンのピークが出現せず、検量線を作成できなかった。確認したところ、水飽和酢酸エチル溶媒では他の溶媒と比較し、図 2 に示す通り、RT が約 1.4 分のところにピーク (以下、このピークの示すものを化合物 A とする) が出現し、RT 約 3.4 分にあるメチルジメトンのピークが現れなかった。このことから水飽和酢酸エチル中でのメチルジメトンの分解が疑われたため、水飽

和酢酸エチル中におけるメチルジメトンの濃度を経時的に確認した。なお、化合物 A については、別途 GC-MS (SCAN) を用いた定性分析を行ったが、同定に至らなかった。

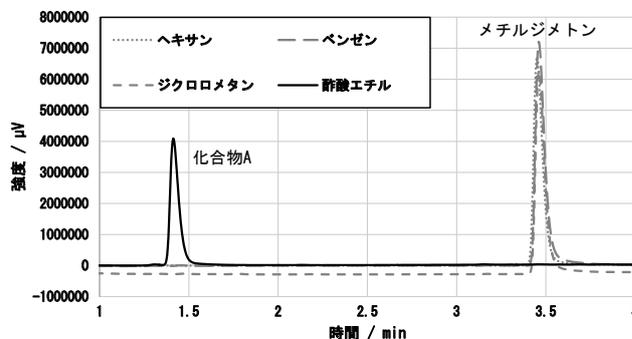


図 2 各水飽和有機溶媒による検量線溶液 (1 mg/L) の GC チャート

水飽和酢酸エチルにより希釈して調製した標準溶液に脱水操作を行ったものを、GC-FPD 測定により測定して得られたクロマトグラムのピーク面積値の時間変化を図 3 に示す。約 4 時間でメチルジメトンの面積値は測定開始時の約 1% となり、速やかに分解されることが示された。図 4 に示される調製直後から調製後 3 時間までの GC チャートのとおり、メチルジメトンのピークが減少し化合物 A のピークが増加していくことが見て取れる。面積値に対して自然対数を底とした対数プロットをとると、6.4 時間までは図 3 のとおりほぼ直線を示し、一次反動的に減少していることが確認された。この直線の傾きは毎時 1.03 であったことから、半減期は  $\ln(2)/(1.03/h) = 0.67 h = 40 \text{ min}$  と推定された。

実際に酢酸エチルを用いて溶媒抽出を行った場合には水飽和溶媒となるので、水飽和酢酸エチルにより調整したこの標準溶液と同様、分解が進むと考えられる。実際の分析操作では、検体数にもよるものの、経験的には溶

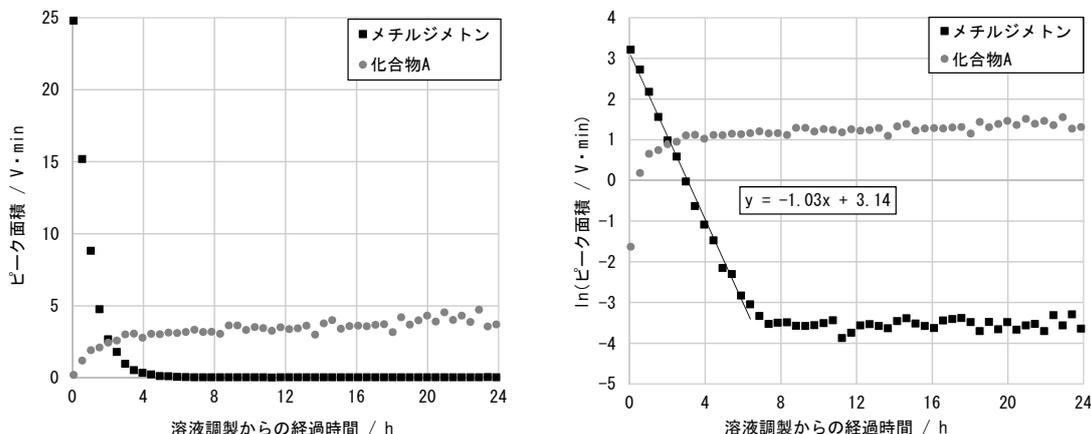


図 3 水飽和酢酸エチルにおけるメチルジメトンのピーク面積の時間変化 (左: 面積, 右: 面積の対数値)

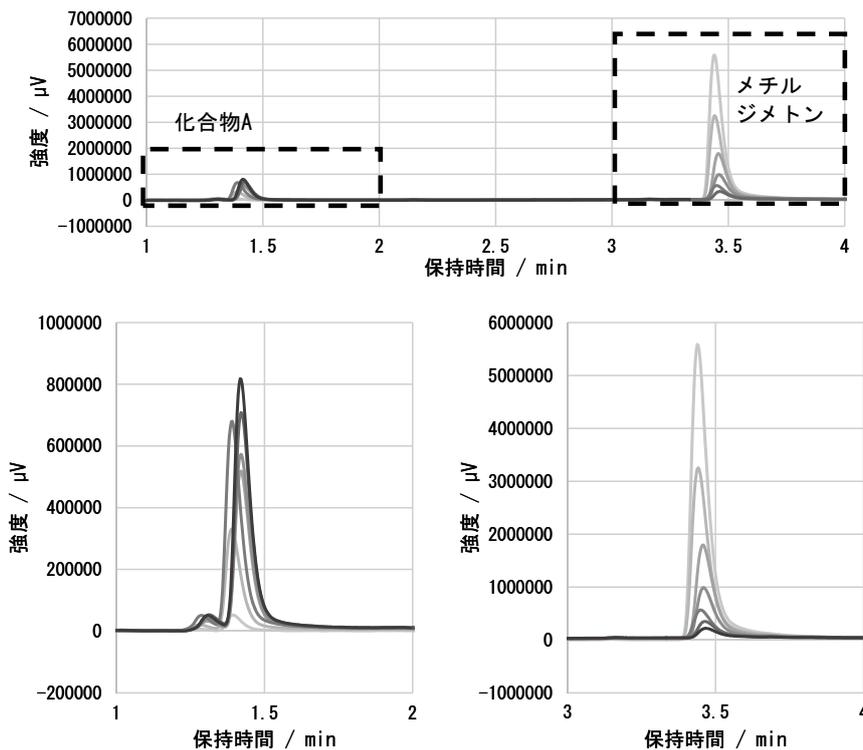


図4 ガスクロマトグラフのチャートの時間変化  
(薄 (調製直後) → 濃 (調製後3時間経過) に向かって時間変化)

媒抽出等から測定を開始するまでにおおむね4時間以上を要するため、1.6%程度まで分解が進むものと考えられた。

また、分解によって生成すると考えられる化合物Aを測定することにより、誘導体化法としてメチルジメトンを計測する方法も考えられるが、化合物Aへの転換率などについて考える必要があることから、今回の検討では除外することとした。

(2) 水飽和していない有機溶媒による検量線溶液の安定性確認

水飽和していない酢酸エチル中においてもメチルジメトンが分解するかを確認するため、水飽和していない酢

酸エチルで希釈し調製した標準溶液を、GC-FPD測定により測定した。得られたクロマトグラムピーク面積値の時間変化を図5に示す。概ね4時間後にメチルジメトンの面積値は測定開始時の約79%になるまで減少した後、変動率が変わり24時間後まで緩やかに減少しており、水飽和していない酢酸エチル中においてもメチルジメトンの分解が確認された。4点検量を仮定すると、検量線の測定には  $30 \text{ min} \times 4 \text{ 点} = 120 \text{ min}$  が必要であり、水飽和していない酢酸エチルによる検量線の測定でも、濃度変動による影響があることが示唆された。

なお、無水硫酸ナトリウムを加えたにもかかわらず水飽和していない場合としている場合で反応速度が大きく

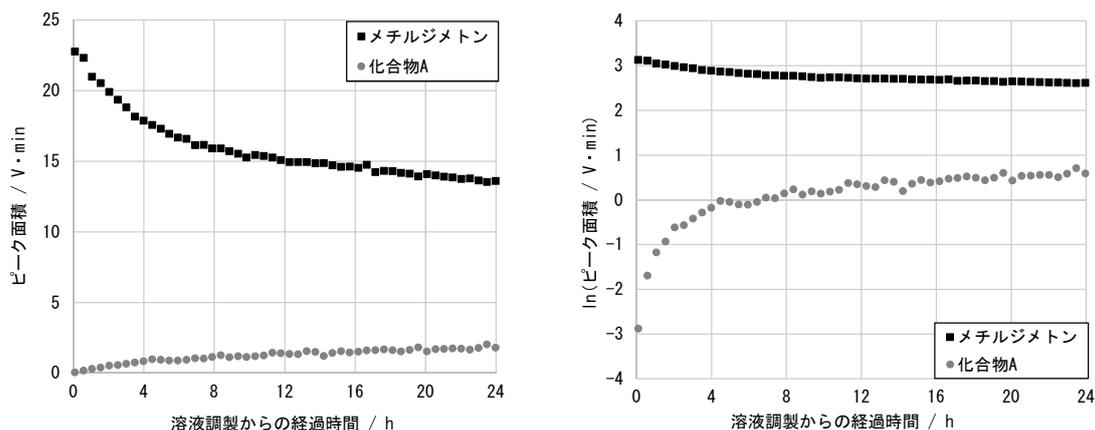


図5 水飽和していない酢酸エチルにおけるメチルジメトンのピーク面積の時間変化 (左: 面積、右: 面積の対数値)

異なるが、尾花ら<sup>4)</sup>が行った実験では、含水酢酸エチル 30 mLに無水硫酸ナトリウムを添加したとき、添加量が 15 g以上で 25 %程度の水分濃度の減少が認められたが、それ以上加えても減少の増強は認められなかったとしており、脱水操作後においても有機溶媒中に水分が含まれることが、反応速度が異なった要因である可能性が考えられた。

### 3・2 ヘキサン

#### (1) 分配係数の測定

分配係数の測定結果を表 4 に示す。メチルパラチオン、パラチオン及び、EPNにおいては分配係数がそれぞれ0.0057～0.011, 0.0035～0.010及び0.00075～0.0053となり、ほぼ全量が有機層に分配された。一方、メチルジメトンはpH調製を行った場合で0.54～0.60, pH調製

表 4 分配係数の測定結果 (ヘキサン)

項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (µg/mL)	水中濃度 (µg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)	項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (µg/mL)	水中濃度 (µg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)
メチルジメトン	3	3	1.5	0.748	0.504	0.67	0.57	パラチオン	3	3	1.5	0.994	0.012	0.012	0.010
		3	1.5	0.739	0.522	0.71				3	1.5	0.993	0.014	0.014	
		3	3	0.666	0.334	0.50				3	3	0.992	0.008	0.0081	
		3	3	0.657	0.343	0.52				3	3	0.983	0.017	0.017	
		3	6	0.496	0.252	0.51				3	6	0.985	0.007	0.0076	
		3	6	0.488	0.256	0.52				3	6	0.993	0.003	0.0035	
	3.5	3	1.5	0.782	0.436	0.56	0.54	3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0093	
		3	1.5	0.791	0.418	0.53			3	1.5	0.990	0.020	0.020		
		3	3	0.621	0.379	0.61			3	3	0.987	0.013	0.013		
		3	3	0.692	0.308	0.45			3	3	0.986	0.014	0.014		
		3	6	0.481	0.260	0.54			3	6	0.985	0.007	0.0076		
		3	6	0.462	0.269	0.58			3	6	0.999	0.001	0.0005		
	4	3	1.5	0.805	0.390	0.48	0.60	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0056	
		3	1.5	0.781	0.438	0.56			3	1.5	0.998	0.004	0.0040		
		3	3	0.603	0.397	0.66			3	3	0.993	0.007	0.0070		
		3	3	0.623	0.377	0.61			3	3	0.987	0.013	0.013		
		3	6	0.401	0.300	0.75			3	6	0.983	0.009	0.0086		
		3	6	0.473	0.264	0.56			3	6	0.998	0.001	0.0010		
	調製なし	3	1.5	0.543	0.914	1.7	1.1	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0035	
		3	1.5	0.692	0.616	0.89			3	1.5	1.000	0.000	0.0000		
		3	3	0.522	0.478	0.92			3	3	0.995	0.005	0.0050		
3		3	0.549	0.451	0.82	3			3	0.998	0.002	0.0020			
3		6	0.355	0.323	0.91	3			6	0.984	0.008	0.0081			
3		6	0.290	0.355	1.2	3			6	0.988	0.006	0.0061			
メチルパラチオン	3	3	1.5	0.994	0.012	0.012	0.011	EPN	3	3	1.5	0.997	0.006	0.0060	0.0040
		3	1.5	0.992	0.016	0.016				3	1.5	0.997	0.006	0.0060	
		3	3	0.991	0.009	0.0091				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	0.985	0.015	0.015				3	3	0.994	0.006	0.0060	
		3	6	0.981	0.009	0.0097				3	6	0.988	0.006	0.0061	
		3	6	0.987	0.007	0.0066				3	6	1.000	0.000	0.0000	
	3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0080	3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0059	
		3	1.5	0.995	0.010	0.010			3	1.5	0.991	0.018	0.018		
		3	3	0.986	0.014	0.014			3	3	0.991	0.009	0.0091		
		3	3	0.990	0.010	0.010			3	3	0.992	0.008	0.0081		
		3	6	0.981	0.009	0.0097			3	6	1.000	0.000	0.0000		
		3	6	0.992	0.004	0.0040			3	6	1.000	0.000	0.0000		
	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0072	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0023	
		3	1.5	0.997	0.006	0.0060			3	1.5	0.997	0.006	0.0060		
		3	3	0.992	0.008	0.0081			3	3	1.000	0.000	0.0000		
		3	3	0.986	0.014	0.014			3	3	0.992	0.008	0.0081		
		3	6	0.979	0.011	0.011			3	6	1.000	0.000	0.0000		
		3	6	0.992	0.004	0.0040			3	6	1.000	0.000	0.0000		
	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0057	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.00075	
		3	1.5	1.000	0.000	0.0000			3	1.5	1.000	0.000	0.0000		
		3	3	0.993	0.007	0.0070			3	3	1.000	0.000	0.0000		
3		3	0.996	0.004	0.0040	3			3	1.000	0.000	0.0000			
3		6	0.977	0.012	0.012	3			6	0.995	0.003	0.0025			
3		6	0.978	0.011	0.011	3			6	0.996	0.002	0.0020			

を行っていない場合で1.1と、水層にも一定量の成分が分配される結果となった。

旧法では、試料 100 mL に対し、ヘキサン 40 mL で 2 回抽出した後、水 20 mL で複数回洗浄することとなっている。洗浄回数を 2 回と仮定し、今回得られた分配係数をもとに、抽出操作又は洗浄操作に使用する有機溶媒量及び水量から抽出操作におけるメチルジメトンの理論的な収率について計算した。1 回抽出した時の回収率 R と有機溶媒層の体積、水層の体積及び分配係数の関係は次式で計算できる。

R : 回収率 P : 分配係数  
 $X_o$  : 有機層の物質質量  $X_w$  : 水層の物質質量  $X_{total}$  : 全物質質量  
 $C_o$  : 有機層の濃度  $C_w$  : 水層の濃度  
 $V_o$  : 有機層の体積  $V_w$  : 水層の体積

$$R = \frac{X_o}{X_{total}} = \frac{X_o}{X_o + X_w} = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_w V_w} = \frac{V_o}{V_o + \frac{C_w}{C_o} V_w} = \frac{V_o}{V_o + P V_w} \quad \dots (1)$$

これを踏まえると、有機溶媒で 2 回抽出し、それを合わせたものを水で 2 回洗浄するときの全体の回収率は、

$R_{total}$  : 操作全体の回収率  
 $P_e$  : 抽出工程の分配係数  
 $V_{oe}$  : 抽出工程に使用する有機層の体積  
 $V_{we}$  : 抽出工程に使用する水層の体積  
 $P_w$  : 抽出工程の分配係数  
 $V_{ow}$  : 洗浄工程に使用する有機層の体積  
 $V_{ww}$  : 洗浄工程に使用する水層の体積

$$R_{total} = \left[ \frac{V_{oe}}{V_{oe} + P_e V_{we}} + \left( 1 - \frac{V_{oe}}{V_{oe} + P_e V_{we}} \right) \frac{V_{oe}}{V_{oe} + P_e V_{we}} \right] \left( \frac{V_{ow}}{V_{ow} + P_w V_{ww}} \right)^2$$

抽出1回目の
抽出1回目の
抽出2回目の
洗浄2回の  
回収分
未回収分
回収分
回収分

$$= \frac{V_{oe}(V_{oe} + 2P_e V_{we})}{(V_{oe} + P_e V_{we})^2} \left( \frac{V_{ow}}{V_{ow} + P_w V_{ww}} \right)^2 \quad \dots (2)$$

で計算できる。この式により計算した回収率の推定値を表5に示す。(ただし、水への有機溶媒の溶け込みなどによる体積変化は無視した。)旧法により操作した場合には抽出操作及び洗浄操作による回収率が約42%となると推定された。JIS K0102-4 (工業用水・工場排水試験方法-第4部:有機物)解説<sup>5)</sup>によれば、「ヘキサンによるメチルジメトンの溶媒抽出率が約41%と低い」とされている。JIS解説の正確な測定条件は不明ではあるが、仮に旧法と同様の条件で溶媒抽出を行っているとするれば、今回の分配係数はこの結果と概ね整合しているものと考えられた。また、抽出操作に使用するヘキサン

量を 100 mL × 2 回、洗浄操作に使用する水量を 5 mL × 2 回にすることで、抽出操作及び洗浄操作における回収率を約83%にすることが可能であると推定された。

(2) 濃縮における回収率

濃縮操作における回収率を表6に示す。表6のとおり、メチルパラチオン、パラチオン、EPNの回収率は98~99%であった一方、メチルジメトンの回収率は88%と他の3成分に比べて低い結果であった。

メチルジメトンのみ回収率が低いことから、濃縮操作における散逸が疑われたため、ロータリーエバポレータの圧力を変更して濃縮する追試験を行い最適な条件が得られるかを検討した。なお、機材更新前の前述の試験では正確な圧力が不明であったため、ヘキサンの30℃

表5 抽出操作におけるメチルジメトンの回収率 (ヘキサン, 推定値)

		回収率 (%)			
		抽出に使用するヘキサン量 (mL)			
		40	60	80	100
洗浄に使用する水量 (mL)	20	42	56	65	71
	15	46	60	69	75
	10	52	65	73	79
	5	59	71	78	83

※試料100mLをpH3.5に調製し、抽出・洗浄を各2回実施した場合

表6 濃縮操作における回収率 (ヘキサン)

回収率 (%)				
検体番号	メチルジメトン	メチルパラチオン	パラチオン	EPN
1	88	98	99	98
2	85	97	98	98
3	84	97	97	97
4	93	99	99	99
5	89	99	100	100
平均	88	98	99	98

表7 ロータリーエバポレータの設定圧力等がメチルジメトンの回収率に及ぼす影響

	設定圧力 (hPa)	メチルジメトン 回収率 (%)	(参考)平均揮散速度 (g/min)
1 回目	250	38	7.1
	220	22	8.4
	190	78	9.8
	160	1.9	10.9
	130	52	10.3
2 回目	250	5.0	6.5
	220	5.0	8.3
	190	4.8	9.8
	160	5.9	10.0
	130	5.0	10.5

※平均揮散速度は、濃縮前後の容器の重量差を減圧開始から終了までの時間で除して算出した。

の蒸気圧である 250 hPa (Williamham, C.B ら<sup>6)</sup>) の値を用いて Antoine 式により計算) を上限とし, そこから 30 hPa 刻みで 5 点を取った。(ナスフラスコ内では気化熱による冷却があるため, 水浴温度より一定程度低い温度の蒸気圧を用いた。)

2 回試験を行った結果を表 7 に示す。表 7 に示すとおり, 圧力制御とは無相関かつ, 低い回収率となり, 再

現性も得られなかった。門松<sup>1)</sup> は濃縮段階におけるメチルジメトンの回収率について, ヘキサンのみでは回収率が 0% となる一方, アセトンを加えると改善すると報告しているが, そこでは「結果の再現性は不十分で溶液組成以外の要因も考えられる」との記載がある。実験条件は異なるものの, 門松と同様, 本研究においても再現性は悪かった。追試験前ではメチルジメトンにおいて 88%

表 8 分配係数の測定結果 (ベンゼン)

項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (μg/mL)	水中濃度 (μg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)	項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (μg/mL)	水中濃度 (μg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)	
メチルジメトン	3	3	1.5	0.979	0.042	0.043	0.031	バラチオン	3	3	1.5	0.987	0.026	0.026	0.016	
		3	1.5	0.983	0.034	0.035				3	1.5	0.993	0.014	0.014		
		3	3	0.973	0.027	0.028				3	3	0.990	0.010	0.010		
		3	3	0.968	0.032	0.033				3	3	0.978	0.022	0.022		
		3	6	0.955	0.023	0.024				3	6	0.977	0.012	0.012		
		3	6	0.951	0.025	0.026				3	6	0.977	0.012	0.012		
		3.5	3	1.5	0.989	0.022				0.022	0.027	3.5	3	1.5		0.999
	3.5	3	1.5	0.986	0.028	0.028	0.027	3	1.5	0.993	0.014	0.014				
		3	3	0.972	0.028	0.029		3	3	0.990	0.010	0.010				
		3	3	0.966	0.034	0.035		3	3	0.980	0.020	0.020				
		3	6	0.959	0.021	0.021		3	6	0.980	0.010	0.010				
		3	6	0.955	0.023	0.024		3	6	0.978	0.011	0.011				
		4	3	1.5	0.994	0.012		0.012	0.023	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.012
		4	3	1.5	0.993	0.014		0.014	0.023	3	1.5	1.000	0.000	0.0000		
	3		3	0.971	0.029	0.030	3	3		0.978	0.022	0.022				
	3		3	0.966	0.034	0.035	3	3		0.972	0.028	0.029				
	3		6	0.961	0.020	0.020	3	6		0.983	0.009	0.0086				
	3		6	0.950	0.025	0.026	3	6		0.975	0.013	0.013				
	調製なし	3	1.5	0.998	0.004	0.0040	0.023	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0087		
		3	1.5	0.993	0.014	0.014	3	1.5	1.000	0.000	0.0000					
		3	3	0.969	0.031	0.032	3	3	0.992	0.008	0.0081					
3		3	0.970	0.030	0.031	3	3	0.984	0.016	0.016						
3		6	0.950	0.025	0.026	3	6	0.979	0.011	0.011						
3		6	0.944	0.028	0.030	3	6	0.967	0.017	0.017						
メチルバラチオン	3	3	1.5	0.983	0.034	0.035	0.021	EPN	3	3	1.5	0.981	0.038	0.039	0.024	
		3	1.5	0.988	0.024	0.024				3	1.5	0.981	0.038	0.039		
		3	3	0.987	0.013	0.013				3	3	0.986	0.014	0.014		
		3	3	0.976	0.024	0.025				3	3	0.980	0.020	0.020		
		3	6	0.973	0.014	0.014				3	6	0.971	0.015	0.015		
		3	6	0.972	0.014	0.014				3	6	0.970	0.015	0.015		
		3.5	3	1.5	0.995	0.010				0.010	0.014	3.5	3	1.5		0.994
	3.5	3	1.5	0.990	0.020	0.020	0.014	3	1.5	0.997	0.006	0.0060				
		3	3	0.989	0.011	0.011		3	3	0.978	0.022	0.022				
		3	3	0.979	0.021	0.021		3	3	0.973	0.027	0.028				
		3	6	0.981	0.009	0.0097		3	6	0.974	0.013	0.013				
		3	6	0.977	0.012	0.012		3	6	0.972	0.014	0.014				
		4	3	1.5	1.000	0.000		0.0000	0.012	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.016
		4	3	1.5	0.999	0.002		0.0020	0.012	3	1.5	1.000	0.000	0.0000		
	3		3	0.978	0.022	0.022	3	3		0.973	0.027	0.028				
	3		3	0.974	0.026	0.027	3	3		0.965	0.035	0.036				
	3		6	0.981	0.009	0.0097	3	6		0.979	0.011	0.011				
	3		6	0.974	0.013	0.013	3	6		0.964	0.018	0.019				
	調製なし		3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0095		調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.011
	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0095	3	1.5	1.000	0.000	0.0000				
		3	3	0.990	0.010	0.010		3	3	0.989	0.011	0.011				
3		3	0.983	0.017	0.017	3		3	0.979	0.021	0.021					
3		6	0.976	0.012	0.012	3		6	0.975	0.013	0.013					
3		6	0.967	0.017	0.017	3		6	0.961	0.020	0.020					

の回収率が得られていることを鑑みれば、効果的な条件設定により良好な回収率を得ることできる可能性はあるものの、旧法及び新法に従ってヘキサン抽出を行うためには、濃縮操作における回収率に影響を及ぼす主要因がロータリーエバポレータと窒素吹き付けのいずれの操作にあるのかなど、更なる検討が必要であると考えられた。

表9 濃縮操作における回収率（ベンゼン）

検体番号	回収率(%)			
	メチルジメトン	メチルパラチオン	パラチオン	EPN
1	99	99	99	98
2	96	97	97	96
3	95	99	100	101
4	94	99	99	99
5	101	100	100	98
平均	97	99	99	98

表10 分配係数の測定結果（ジクロロメタン）

項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (µg/mL)	水中濃度 (µg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)	項目名	pH	溶媒量 (mL)	水量 (mL)	溶媒中濃度 (µg/mL)	水中濃度 (µg/mL)	分配係数 (水/溶媒)	分配係数 (平均)
メチルジメトン	3	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.015	パラチオン	3	3	1.5	0.996	0.008	0.0080	0.026
		3	1.5	0.981	0.038	0.039				3	1.5	0.962	0.076	0.079	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	0.909	0.046	0.050				3	6	0.883	0.059	0.066	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	0.998	0.001	0.0010	
	3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.015		3.5	3	1.5	0.990	0.020	0.020	0.028
		3	1.5	0.980	0.040	0.041				3	1.5	0.963	0.074	0.077	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	0.998	0.002	0.0020	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	0.992	0.008	0.0081	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	0.915	0.043	0.046				3	6	0.895	0.053	0.059	
	4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.0079		4	3	1.5	0.995	0.010	0.010	0.023
		3	1.5	1.000	0.000	0.0000				3	1.5	0.991	0.018	0.018	
		3	3	0.993	0.007	0.0070				3	3	0.973	0.027	0.028	
		3	3	0.997	0.003	0.0030				3	3	0.970	0.030	0.031	
		3	6	0.931	0.035	0.037				3	6	0.908	0.046	0.051	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
調製なし	3	1.5	0.998	0.004	0.0040	0.013	調製なし	3	1.5	0.994	0.012	0.012	0.025		
	3	1.5	1.000	0.000	0.0000			3	1.5	1.000	0.000	0.0000			
	3	3	0.975	0.025	0.026			3	3	0.953	0.047	0.049			
	3	3	0.988	0.012	0.012			3	3	0.961	0.039	0.041			
	3	6	0.930	0.035	0.038			3	6	0.910	0.045	0.049			
	3	6	1.000	0.000	0.0000			3	6	1.000	0.000	0.0000			
メチルパラチオン	3	3	1.5	0.988	0.024	0.024	0.025	EPN	3	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.019
		3	1.5	0.971	0.058	0.060				3	1.5	0.975	0.050	0.051	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	0.881	0.060	0.068				3	6	0.889	0.056	0.062	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
	3.5	3	1.5	0.997	0.006	0.0060	0.022		3.5	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.015
		3	1.5	0.974	0.052	0.053				3	1.5	0.982	0.036	0.037	
		3	3	1.000	0.000	0.0000				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	0.989	0.011	0.011				3	3	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
		3	6	0.892	0.054	0.061				3	6	0.900	0.050	0.056	
	4	3	1.5	0.989	0.022	0.022	0.021		4	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.014
		3	1.5	0.997	0.006	0.0060				3	1.5	1.000	0.000	0.0000	
		3	3	0.986	0.014	0.014				3	3	0.976	0.024	0.025	
		3	3	0.963	0.037	0.038				3	3	0.982	0.018	0.018	
		3	6	0.917	0.041	0.045				3	6	0.919	0.041	0.044	
		3	6	1.000	0.000	0.0000				3	6	1.000	0.000	0.0000	
調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.021	調製なし	3	1.5	1.000	0.000	0.0000	0.018		
	3	1.5	1.000	0.000	0.0000			3	1.5	1.000	0.000	0.0000			
	3	3	0.963	0.037	0.038			3	3	0.961	0.039	0.041			
	3	3	0.968	0.032	0.033			3	3	0.972	0.028	0.029			
	3	6	0.907	0.047	0.051			3	6	0.924	0.038	0.041			
	3	6	0.998	0.001	0.0010			3	6	1.000	0.000	0.0000			

### 3・3 ベンゼン

#### (1) 分配係数の測定

分配係数の測定結果を表 8 に示す。ヘキサンの場合とは異なり、いずれの成分も分配係数は 0.0087～0.031 となりほぼ全量が有機層に分配される結果となった。

#### (2) 濃縮における回収

濃縮操作における回収率を表 9 に示す。各成分の回収率は 97～99% の範囲にあった。

### 3・4 ジクロロメタン

#### (1) 分配係数の測定

分配係数の測定結果を表 10 に示す。ヘキサンの場合とは異なり、いずれの成分も分配係数は 0.0079～0.026 となりほぼ全量が有機層に分配される結果となった。

#### (2) 濃縮における回収率

濃縮操作における回収率を表 11 に示す。各成分の回収率は 96～97% の範囲にあった。5 検体中 1 検体で回収率が低くなったが、ヘキサンの場合とは異なり、この検体では 4 成分のいずれも回収率が低めであったことから、揮散ではなく洗いこみの不足などが原因として考えられた。

表 11 濃縮操作における回収率 (ジクロロメタン)

検体番号	回収率 (%)			
	メチルジメトン	メチルパラチオン	パラチオン	EPN
1	100	101	101	102
2	100	101	102	102
3	95	95	95	95
4	98	99	98	98
5	88	88	89	89
平均	96	97	97	97

### 3・5 測定方法の検討

#### (1) 測定方法の検討

これまでの結果を踏まえて、有機燐化合物の測定方法について検討した。

まず、必要な定量下限値を検討した。有機燐化合物の排水基準値は 1 mg/L であるが、このうち EPN については、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について (通知)」（令和 2 年 5 月 28 日付環水大発第 2005281 号及び環水大土発第 2005282 号）において、要監視項目として公共用水域に 0.006 mg/L の指針値が設定されている。排水がこの指針値を満たしているかどうかを判別できることが望ましいと考えたこと、また、他の 3 成分も仮に同等の毒性があるとすれば、この指針値と同じ濃度まで測定する必要があると考えたことから、各成分について 0.006 mg/L を測定できることを目指すこととした。

3.1 節の結果から、酢酸エチルを用いた抽出についてはメチルジメトンの分解が早く困難であると考えられた。

また、3.2 節の結果から、メチルジメトンのヘキサンを用いた抽出については濃縮過程における回収率の再現性が悪いことから、濃縮せずに行う必要があると考えられた。さらに、分配係数の測定結果から回収率を 80% にするには、試料 100 mL に対しヘキサン 200 mL で抽出する必要があり、濃縮をしない場合に定量下限値 0.006 mg/L (試料換算値) を測定するには少なくとも GC-FPD 測定で最終検液として 0.003 mg/L を測定する必要がある。最も感度の悪い EPN では、0.05 mg/L に対する S/N 比は 76 程度 (ヘキサンの場合) であることから、0.003 mg/L に対する S/N 比は 5 程度と計算され、装置定量下限値の観点から、定量は難しいものと考えられた。

10% クロロホルム含有ヘキサンについては、蔵楽らの実験結果と、同様に実施した場合の理論的な計算結果を比較することとした。蔵楽らの実験では、試料 200 mL を pH 4 以下に調製し、有機溶媒 40 mL で 2 回抽出した後、純水 20 mL で 2 回洗浄し、KD 濃縮器で 5 mL に濃縮して FPD で測定する。この操作を 10% クロロホルム含有ヘキサンで実施したときの実測値 (蔵楽らの結果) と、今回得られた分配係数と濃縮操作での回収率を用いて、有機溶媒にヘキサン、ベンゼン及びジクロロメタンにより同様の操作を行ったときの回収率を計算した結果を表 12 に示す。ベンゼン、ジクロロメタンの方が 10% クロロホルム含有ヘキサンに比べ、メチルジメトンの抽出効率が良いことが示唆された。

また、3.3 節及び 3.4 節の結果を踏まえると、各成分について有機溶媒量と水量の体積比を 1:2 として 1 回抽出することでほとんどの場合に 90% 以上の有機燐化合物が抽出できていることから、抽出に使用するジクロロメタン又はベンゼンは旧法で規定されている有機溶媒量 (試料 100 mL に対し有機溶媒量 40 mL × 2 回) に比べて少量でよいものと考えられた。

ベンゼンとジクロロメタンを比較したところ、試料から複数回抽出する場合においては、有機層が水層の下に来るジクロロメタンの方が水層の移し替えが不要で操作が簡便であると考えられた。ジクロロメタンについて得

表 12 10% クロロホルム含有ヘキサンと各有機溶媒のメチルジメトンの抽出効率の比較

有機溶媒	文献値	計算値 (※)
10% クロロホルム含有ヘキサン	78	—
ヘキサン	23	25
ベンゼン	—	95
ジクロロメタン	—	95

※試料 200 mL を pH 3.5 に調製し、抽出・洗浄を各 2 回実施した場合

( KD 濃縮器による濃縮とロータリーエバポレータによる濃縮の回収率は同等と仮定した。 )

られた分配係数を利用し、抽出操作の回収率を計算すると、試料 100 mL に対してジクロロメタン 5 mL で 2 回抽出し、洗浄工程をなくすことで 4 成分の回収率が 87～97% になると推定された。この場合、濃縮率は 10 倍となるため、定量下限値 0.006 mg/L (試料換算値) としたときに、GC-FPD 測定で最終検液として 0.06 mg/L が測定できればよく、ジクロロメタンで測定した各有機燐化合物 0.01 mg/L の検量線溶液の S/N 比が 11～33 の範囲にあることから、装置定量下限値の観点としては問題がないものと考えられた。

以上を踏まえ、図 6 のような測定方法が効率的であると考えられた。なお、水による洗浄については FPD 検出器の選択性が高いことから夾雑物による誤同定のリスクは低いものと考え除外したが、実試料において 4 成分と同じ RT に大きなピークがみられるなどの場合についてはこの測定方法に追加で水による洗浄を実施するのが良いと思われる。

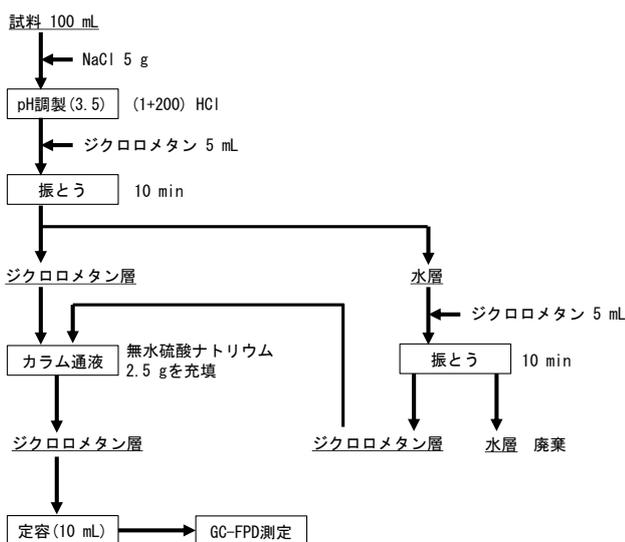


図 6 少量のジクロロメタンによる測定方法

(2) 添加回収試験

図 6 の測定方法について、超純水に対して試料換算値で 0.005 mg/L となるように有機燐化合物を添加して回収試験を行い、測定方法の検証を行った。検量線は水飽和していない有機溶媒で希釈した溶液で調整し、低濃度域で測定した。

添加回収試験 (n = 5) の結果を表 13 に示す。各成分とも回収率は 91～103% の範囲にあり、良好な結果が得られた。このことから、図 7 に示される測定方法により、旧法に比べて少量の有機溶媒で十分な抽出が可能であると考えられる。今後は、方法定量下限値が十分であるか等の検討を行う必要がある。

表 13 検討した測定方法による添加回収試験の結果

	平均回収率 (%)
メチルジメトン	103
メチルパラチオン	100
パラチオン	98
EPN	91

4 ま と め

排水を対象とした溶媒抽出による有機燐化合物の測定方法について、抽出操作と濃縮操作の観点から比較検討し、次の結果を得た。

- (1) 酢酸エチルについては、メチルジメトンが分解するため測定を行うことは困難であると考えられた。
- (2) 抽出操作については、ベンゼン、ジクロロメタンに比べ、ヘキサンではメチルジメトンが有機層に分配されにくい。
- (3) 濃縮操作については、メチルジメトンの回収率に影響を及ぼす要因について更なる検討が必要であると考えられた。
- (4) ジクロロメタンでは、添加回収試験を実施したところ、旧法に比べて少量の溶媒で有機燐化合物の十分な抽出が可能であった。

文 献

- 1) 門松久美子：排水中の「有機燐化合物」の検査における回収率の改善について、横須賀市健康安全科学センター年報, 18, 64-65 (2015)
- 2) 公益社団法人 日本下水道協会：下水試験方法 上巻 - 2012年版 -, 403-414 (2012)
- 3) 蔵楽正邦, 大倉与三郎：4種の有機リン農薬のガスクロマトグラフィーによる同時分析, 分析化学, 25, 11, 790-794 (1976)
- 4) 液-液分配抽出後の含水溶媒に対する無水硫酸ナトリウムの吸水効果, 食衛誌, 42, 2, 148-153 (2001)
- 5) 日本規格協会 編集：JIS K0102-4 工業用水・工場排水試験方法 - 第 4 部：有機物 解説, 解 4 (2024)
- 6) Charles B. Willingham, William J. Taylor, Joan M. Pignocco, and Frederick D. Rossini：VAPOR PRESSURES AND BOILING POINTS OF SOME PARAFFIN, ALKYL CYCLOPENTANE, ALKYL CYCLOHEXANE, AND ALKYL BENZENE HYDROCARBONS, Journal of Research of National Bureau of Standards, 35, 219-244 (1945)