

II-606

HPLC直接注入法による迅速な農薬分析法の検討

豊橋技科大・工

(正員)○木曾祥秋, 李 捍東, (正員) 北尾高嶺

1. はじめに

農業等による水質汚染の進行によって、水質環境基準や水道水質基準項目などが改訂され、これら有害有機物質による汚染防止の課題は従前以上に大きくなっている。農業等の除去技術の開発および除外施設などの機能を検討するうえで、農薬を簡便かつ迅速に分析する方法の開発が重要となる。農薬分析にはGCとHPLCが用いられているが、いずれも抽出・濃縮など複雑な前処理を必要としている。本研究では、水道水質基準および監視項目に指定された農薬について、水溶液試料をHPLCに直接注入する方法による分析の可能性について検討を行った。HPLC直接注入法については既に報告¹⁾もあるが、分析対象成分は限られている。

2. 実験方法

- (1) 農薬試料: 表1に示す19種類の農薬をメタノールまたはアセトリル(CH₃CN)に溶解し、50-500mg/Lの原液を調製し、それをミQ水で希釈して測定に供した。すべての農薬は農薬標準品を用いた。HPLC分離条件の検討には高濃度試料を用い、検出レベルの検討には低濃度溶液を用いた。なお、1,3-ジクロロプロペンは測定直前に添加した。
- (2) HPLC: 送液ポンプ、カラムポンプ、UV検出器からシステムを構成し、サンプルループは200μLとした。
- (3) カラム: VX-ODS(4.6mm i.d.x150mm long; 粒子径: 5μm)の直前にカートカラム(ODS; 4.6mm i.d.x10mm long; 粒子径: 10μm)を取り付けた。(4) 測定条件: カラム温度: 20℃~50℃の範囲で定温とした。UV測定波長: λ=220, 260, 300 nm。(5) 移動相: CH₃CN/H₂OまたはCH₃CN/リン酸緩衝液(1m mol/L, pH=3-6)、組成比=30/70-65/35(一定)、流速: 1-2mL/minの範囲で定流量とした。

3. 結果と考察

(1) 移動相組成の影響: CH₃CN/H₂O系の移動相において水溶液試料を直接注入した結果、対称性の良いクロマトグラムが再現性良く得られた。本法ではカートカラムまたは分析カラムの先端部に農薬が吸着し、その後移動相によって分離が行われ、固相抽出とクロマト分離が同時に行われるシステムといえる。同一の移動相ですべての成分を分離することはできなかったが、3種類の移動相組成によって表1に示すA, Bグループはすべて分離できた。

CH₃CN/リン酸緩衝液系の移動相を用いてさらに分離条件の検討を行った結果、オキシ銅でpHの影響が認められた以外は、CH₃CN/H₂O系と保持時間に変化はなかったことから、以下ではpH=6、流量1.5mL/min、カラム温度30℃の条件での結果をまとめる。

図1に高濃度溶液のクロマトグラムを示す。CATとDDVPはCH₃CN/リン酸緩衝液=30/70で分離できたが、この条件でもアシュラムとオキシ銅はCATより早く流出し、分離も不十分であった。したがって、アシュラムとオキシ銅の分析にはより保持の強い固定相を用いる必要がある。

カラムからMEPまではCH₃CN/リン酸緩衝液=45/55によって

表1 農薬水溶液試料の濃度

グループ	No	農 薬 名	濃度 (mg/L)	
			高濃度	低濃度
A	1	シマジン (CAT) **	0.05	0.001
	2	ジクロロプロペン (DDVP) *	0.5	0.01
	3	チウラム **	0.5	0.002
	4	1,3-ジクロロプロペン ***	1.0	0.005
	5	フェノカルブ (BPMC) *	1.0	0.01
	6	プロピザミト *	0.5	0.002
	7	イプロネス (IBP) *	0.5	0.005
	8	イソプロチオン *	0.5	0.005
	9	クロタニル (TPN) *	0.5	0.01
	10	フェニロチオン (MEP) *	0.5	0.002
B	11	タ イジ ン *	1.0	0.005
	12	イソキサチオン *	0.5	0.005
	13	ベンゾカールブ **	0.5	0.005
	14	EPN *	0.5	0.005
	15	クロロプロフェン (CNP) *	0.5	0.005
C	16	アシュラム	0.5	-
	17	オキシ銅	1.0	-
	18	イプロジオン	0.5	0.005
	19	ベンゾリト *	0.5	0.005

**): 基準項目, *): 監視項目, #: cis+trans

分離された。なお、1,3-ジクロロベンゼンのcis/transは分離されなかったが、これらの分離は必ずしも必要ではない。また、BグループとベンゾカブはCH₃CN/リン酸緩衝液=60/40で分離された。

(2)カラム温度・流量:カラム温度の上昇は保持時間を短縮したが、ピーク分離度が低下するため、30℃以下での測定が望ましいといえる。移動相流量1-2 mL/minの範囲ではピーク分離度の低下はほとんどなく、高流速による分析時間の短縮が可能である。

(3)検出レベル:上述の3種類の移動相組成を用い、流量1.5 mL/min、カラム温度30℃の条件下で測定した低濃度試料のクロマトグラムを図2に示す。1,3-ジクロロベンゼンは、水道水質基準値レベルでの検出が困難であったが、それ以外は基準値等のレベル以下で検出が可能であった。イプロロチオンと同一位置にイプロジオンが検出されたが、λ=300nmではイプロロチオンが選択的に検出された。λ=300nmにおいて同一検出感度でイプロジオンを測定した場合、0.2mg/L以下では検出されず、イプロロチオンの検出に影響を及ぼさなかった。また、ベンゾカブはλ=260nmにおいて検出感度が高くなった。

4. おわりに

本法は比較的簡易な農薬分析法となり得ることを示したが、移動相のグラデーションモードによる一斉分析の可能性、環境試料における妨害物質および前処理法など今後さらに検討すべき課題は多い。

【参考文献】

- 1) 坊之下ら:環境化学, 1, 135(1991)

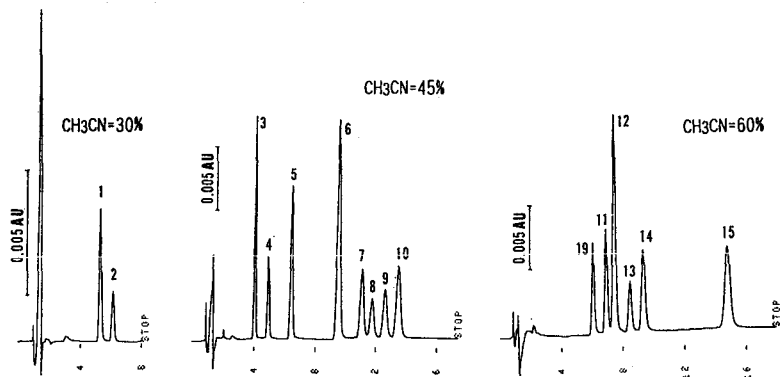


図1 高濃度農薬水溶液試料のクロマトグラム

(移動相:CH₃CN/リン酸緩衝液, 1.5mL/min; λ=220nm; サンプルサイズ:200μL)

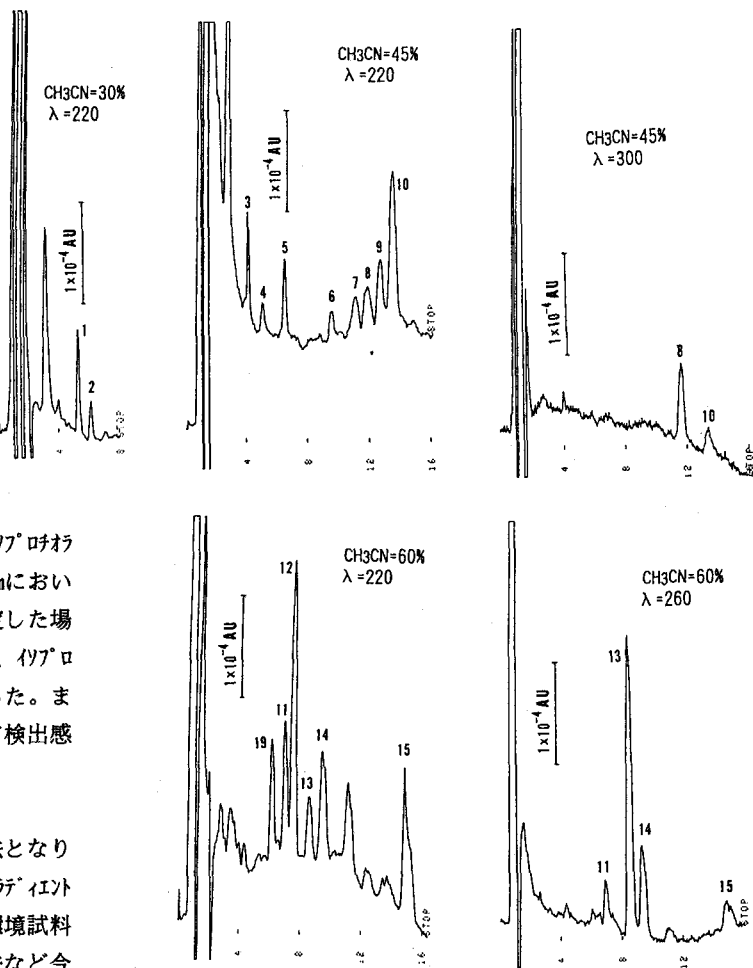


図2 低濃度農薬水溶液のクロマトグラム

(移動相:CH₃CN/リン酸緩衝液, 1.5mL/min; サンプルサイズ:200μL)