

Ⅶ-220

HPLC直接注入法の農薬分析への適用性に関する研究

豊橋技術科学大学 工学部 学生員 森本浩嗣, 李捍東
正会員 木曾祥秋, 正会員 北尾高嶺

1. はじめに

農薬による水質汚染の制御にとって、簡易で迅速な分析法の開発は重要な課題といえる。水道水質基準とその監視項目の15種類の農薬については、HPLC直接注入法で分離が可能であり、かつ、基準値等より低いレベルで検出できることを既に示した¹⁾。しかしながら、実際には極めて多様な農薬が使用されており、上記農薬の分析を妨害する成分の存在が予測される。本研究では、HPLC直接注入法による農薬分析の適用性について検討するため、公共用水等における農薬の水質評価指針に指定されているものを主体とした24種類の農薬の分離特性の検討を行った。

2. 実験方法

(1) カラム——モノメリックODS (ULTRON VX-ODS: 4.6mm i.d. x 250mm long) を用い、ガードカラムにはカートリッジ式のガードカラム (カートリッジ ガードカラム E: ジーエルサイエンス) を用いた。

(2) 移動相——CH₃CN/1mMリン酸緩衝液(pH=6)、CH₃CN=60, 45, 30%。

(3) 測定条件——カラム温度: 30℃, 試料注入量: 200 μL, 流量: 1.5 mL/min, 検出波長: λ = 220, 260, 280, 310nm。

(4) 農薬——表1に示す農薬は全て農薬標準品を用い、500mg/Lのメタノール溶液を調整し、高度純水で0.5~0.03mg/Lの範囲に希釈した。

3. 結果と考察

各農薬の保持時間をCH₃CN含有量の高い移動相で測定し、保持の小さい農薬は順次CH₃CN含有量の低い移動相を用いて測定した。水道水質基準等の項目とそれ以外の農薬に二分して各移動相ごと保持時間の順に並べた結果を表1にまとめて示す。CH₃CN=30, 45, 60, 80%で適切な保持時間を示す農薬をA, B, C, Dグループと分類した。なお、41. trichlorfon はUVでは検出できないこと、29. propiconazole はピークが分裂することから以下の検討は行わなかった。各移動相でのクロマトグラムを図1, 図2, 図3に示す。

(1) 分離可能な農薬——Aグループでは5種類の農薬が完全に分離されたが、20. imidacloprid は保持が小さく、溶媒ピークの影響を受けやすいことが示された。Bグループでは、3. thiram, 5. fenobucarb, 10. fenitrothion、23. molinate, 24. mefenacet, 30. flutouanil, 31. edifenphos の7成分が分離された。Cグループでは、11. dionon, 13. isoxathion, 14. EPN, 15. chlornitrofen, 19. bensulide、

表1 本研究で使した農薬

移動相組成	No.	農薬	基準値等 (mg/L)	ピークの 重なる成分
A	1	simazine (CAT)	** 0.003	
	2	dichlorvos (DDVP)	* 0.010	
B	3	thiram	** 0.006	
	5	fenobucarb (BPMC)	* 0.020	
	6	propyzamide	* 0.008	25
	7	ipropfenfos (IBP)	* 0.008	26, 27
	8	isoprothiolane	* 0.040	26, 27
	9	chlorothalonil	* 0.040	(18, 28)
	10	fenitrothion (MEP)	* 0.030	
	11	diazinon	* 0.005	
C	12	thiobencarb	** 0.020	32
	13	isoxathion	* 0.008	
	14	EPN	* 0.006	(34)
	15	chlornitrofen (CNP)	* 0.005	
	18	iprodione	0.300	28, (9)
B	19	bensulide	0.100	
A	20	imidacloprid	0.200	
A	21	simetryn	0.060	
A	22	NAC (carbaryl)	0.050	
B	23	molinate	0.005	(24)
	24	mefenacet	0.009	(23)
	25	pyridaphenthion	0.002	6
	26	fthalide	0.100	7, 27, 8
	27	mepronil	0.100	7, 26, 8
B	28	malathion	0.010	18, (9)
	29	propiconazole	—	—
	30	flutouanil	0.200	
	31	edifenphos	0.080	
	32	pencycuron	0.040	12
	33	tolclophos-methyl	0.200	
	34	butamifos	0.004	(14)
	35	esprocarb	0.010	
C	36	dichlofenthion	0.006	
	37	chlorpyrifos	0.003	38
	38	pendimethalin	0.100	37
	39	buprofezin	0.010	
	40	ethofenprox	0.080	
D	41	trichlorfon	0.030	

移動相組成 A: CH₃CN=30% C: CH₃CN=60%
B: CH₃CN=45% D: CH₃CN=80%

基準値等 **: 水道水質基準、* 監視項目
その他、公共用水等における水質評価指針

キーワード: 農薬分析, HPLC, 直接注入法

〒441 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 豊橋技術科学大学 建設工学系/エコロジー工学系
TEL 0532-47-0111 内線6906

33. tolclophesmethyl、34. butamifos、35. esprocarb、36. dichlofenthion、39. buprofezin の10成分は分離可能であった。40. ethofenprox は $\text{CH}_3\text{CN}=80\%$ においてピークの検出が可能であった。以上37種類中23種類の農薬が分離できた。

(2)分離されない農薬——すべての農薬を混合した場合、以下に示す農薬は分離されないか、または分離が不十分で、定量が困難であった。Bグループでは、6. propyzamide/25. pyridaphenthion(B-1)、7. iprofenphos/26. fthalide/27. mepronil/8. isoprothiolan(B-2)、18. iprodione/28. malathion。Cグループでは、12. thiobencarb/32. pencycuron(C-1)、37. chlorpyrifos/38. pendimethalin(C-2)であった。

(3)選択的検出——検出されなかったグループにおいて、(B-1)は $\lambda=310\text{nm}$ で、25. pyridaphenthionのみが検出できた。(B-2)グループでは、 $\lambda=260\text{nm}$ で 7. iprofenphos が不検出で、 $\lambda=280\text{nm}$ では 26. fthalide のみが検出できた。さらに $\lambda=310\text{nm}$ では 8. isoprothiolane が高感度で検出できた。その他に、 $\lambda=260\text{nm}$ では、23. molinate、18. iprodione、28. malathion が、 310nm では 30. flutouanil が検出されなくなるため、ピーク成分の同定に役立つ。Cグループでは、 $\lambda=260\text{nm}$ で、12. thiobencarbと 37. chlorpyrifos が不検出であり、それぞれ 32. pencycuron、38. pendimethalin のみが検出できた。

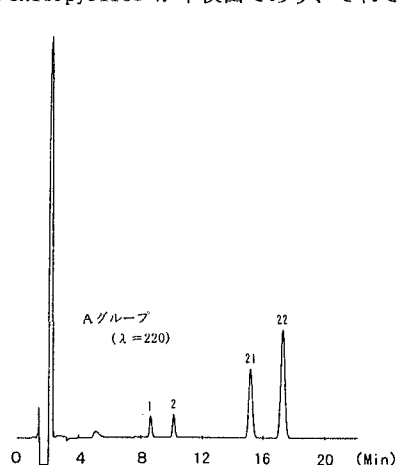


図1 Aグループのクロマトグラム

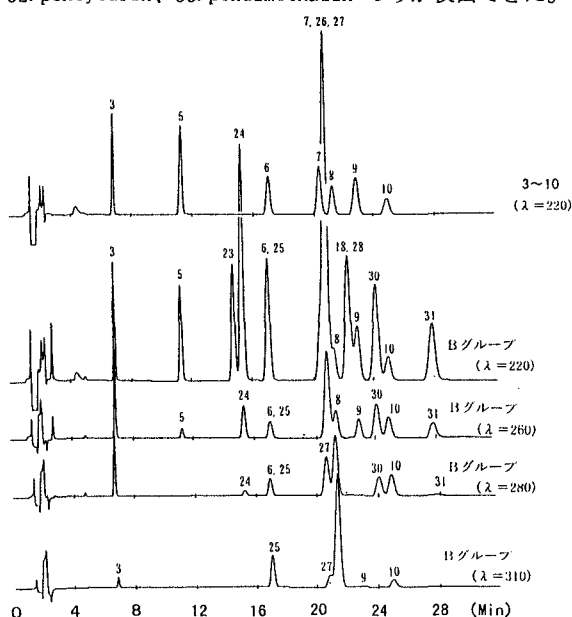


図2 Bグループのクロマトグラム

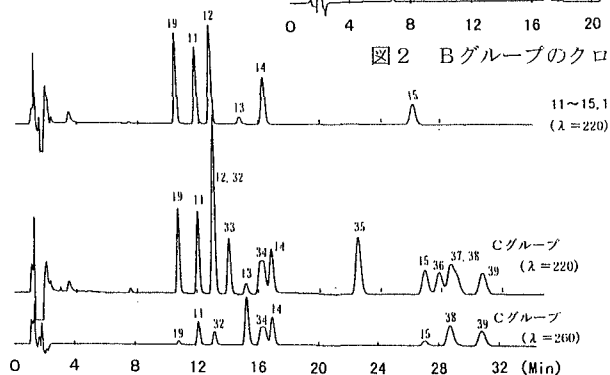


図3 Cグループのクロマトグラム

3. まとめ

従来のHPLC直接注入法の分析条件においても、多くの農薬の分析が可能であり、相互に干渉する成分を明らかにすることができた。後者についても一部は、検出波長を適切に設定することにより選択的な検出が可能であった。また、試料の多量注入により、ppbレベル以下での測定も可能と考えられる。

参考文献 1)Y. Kiso et. al., J. Chromatogr. A, **773**, 259(1996)