

キャピラリーカラム/GCによる 有機燐系農薬の多成分分析法

Simultaneous Analysis of Organophosphorus Pesticides by GC with Capillary Column

山本 優 大内 格之 富澤 政 菊地由生子
高杉 信男

Masaru Yamamoto, Kakuyuki Ouchi, Masasi Tomisawa,
Yuko Kikuchi and Nobuo Takasugi

1. 序 文

有機燐系農薬は殺虫剤及び殺菌剤として、現在40種類以上が登録されており、又わが国で生産される農薬の20%を占める等、大量に使用されている。

これらの残留分析には厚生省法¹⁾を始めとしてバックド(充填)カラムを用いたFPD(FTD)検出器付きGCにより分析されてきたが、バックドカラムは分離能及び感度の面で多成分分析用として十分でなかった。

このようなバックドカラムの欠点を改良する目的で近年、開発された溶融シリカを素材とする、キャピラリーカラムは、従来のガラス製キャピラリーカラムに比べ、強度の増大等により、操作性が良好となるとともに、バックドカラムに比べ、分離能が格段に向上し、多成分分析には最適のカラムとされている。

今回、我々はこのような高分離能を持つキャピラリーカラムを用いた有機燐系農薬27種類のGCによる多成分分析法を検討したところ若干の知見が得られたので報告する。

2. 方 法

2-1 試 薬

有機燐系農薬標準品

ジクロルボス、サリチオン、ジメトエート、CYAP、ダイアジノン、エチルチオメトン、ホルモチオン、IBP、クロルピリホスメチル、フェニトロチオン、マラチオン、フェンチオン、パラチオン、クロルピリホス、CVP-E、フェントエート、CVP-Z、DMTP、プロバホス、プロチオホス、イソキサチオン、エチオン、CYP、EDDP、ピリダフェンチオン、EPN、ホサロン

以上、全て和光純薬(株)製を使用した。

標準溶液は標準品を、アセトンで溶解し、作成した。

標準溶液濃度は0.1ppmから0.8ppmとした。

有機溶媒類は和光純薬(株)製の残留農薬分析用を使用した。

2-2 測定装置

ガスクロマトグラフ：島津-GC-15A型

検出器：FTD(フレームサーミオニックディテクター)

試料導入装置：島津SPL-G15型

データ処理装置：島津C-R4A型

2-3 分析条件

カラム (1) 島津 CBP1-M25 (長さ: 25 m, 内径: 0.25mm, 液相: メチルシリコン)
 (2) 島津 CBP5-M25 (長さ: 25 m, 内径: 0.25mm, 液相: 5%フェニルメチルシリコン)

カラム温度: 80℃→180℃ (8℃/min)
 180℃→260℃ (3.5℃/min)

気化室温度: 280℃

検出器温度: 280℃

キャリアーガス (圧): ヘリウム (1.3kg/cm²)

メイクアップガス (流量): 窒素 (40ml/min)

スプリットレス方式の昇温待ち時間は2分間とした。

試料注入量: 1μl

2-4 試料調製法

厚生省法¹⁾に準じて行った。

3. 結果と考察

3-1 分析条件の検討

(1) 試料導入法

キャピラリーカラムを用いた場合の試料導入方式としてはスプリットレス法, スプリット法, ムービングプレカラム法, ソルベントカット法等が開発されているが, 今回は微量成分の分析が可能で操作も比較的簡便なスプリットレス方式の試料導入装置を用いた。

(2) カラム温度条件

スプリットレス方式では初期カラム温度を試料溶媒の沸点より低く保つ必要があるため, 初期温度を80℃とし, 以後最終温度260℃までの昇温分析を行った。

昇温待ち時間は2, 3, 4分間に設定して感度を比較したところ, 感度は変化しなかったの
 で2分間とした。

(3) キャピラリーカラム

カラムは極性の異なる4種類のカラムCBP1-M25 (無極性), CBP5-M25 (微極性), CBP10-M25 (中極性), CBP20-M25 (強極性)を用いて検討したところ, CBP10-M25は固定液相に用いられているシアノ化合物がFTD検出器に妨害を与えるため使用不能であり, 又, 強極性カラムについては有機燐系農薬がカラムに吸着され, 分析不能であった。

図1は有機燐系農薬27種類の標準溶液(0.1ng~0.8ng)をCBP1-M25カラムにより分析したクロマトグラムであるが, バックドカラムに比べ相対感度も格段に向上し, 一部, 分離不能ピークが見られたもののほぼ分離された。

表1 相対保持時間

カラム	CBP1-M25	CBP5-M25
パラチオンのR. T. (min)	20.802	25.208
1 シクロロホス	0.35	0.37
2 サリチオン	0.68	0.70
3 ジメトエート	0.72	0.75
4 CYAP	0.77	0.79
5 ダイアジノン	0.82	0.81
6 エチルチオメトン	0.83	0.81
7 ホルモチオン	0.83	0.86
8 IBP	0.85	0.85
9 クロロピリホスメチル	0.90	0.90
10 フェニトロチオン	0.95	0.96
11 マラチオン	0.98	0.98
12 フェンチオン	0.99	1.00
13 パラチオン	1.00	1.00
14 クロロピリホス	1.00	1.00
15 CVP-E	1.07	1.06
16 フェントエート	1.09	1.09
17 CVP-Z	1.09	1.08
18 DMTP	1.11	1.12
19 プロバホス	1.13	1.12
20 プロチオホス	1.20	1.18
21 イソキサチオン	1.25	1.23
22 エチオン	1.32	1.29
23 CYP	1.36	1.35
24 EDDP	1.36	1.35
25 ピリダフェンチオン	1.49	1.46
26 EPN	1.51	1.48
27 ホサロン	1.59	1.57

相対保持時間—パラチオンの保持時間を対照とした。

□部分是不分離ピーク

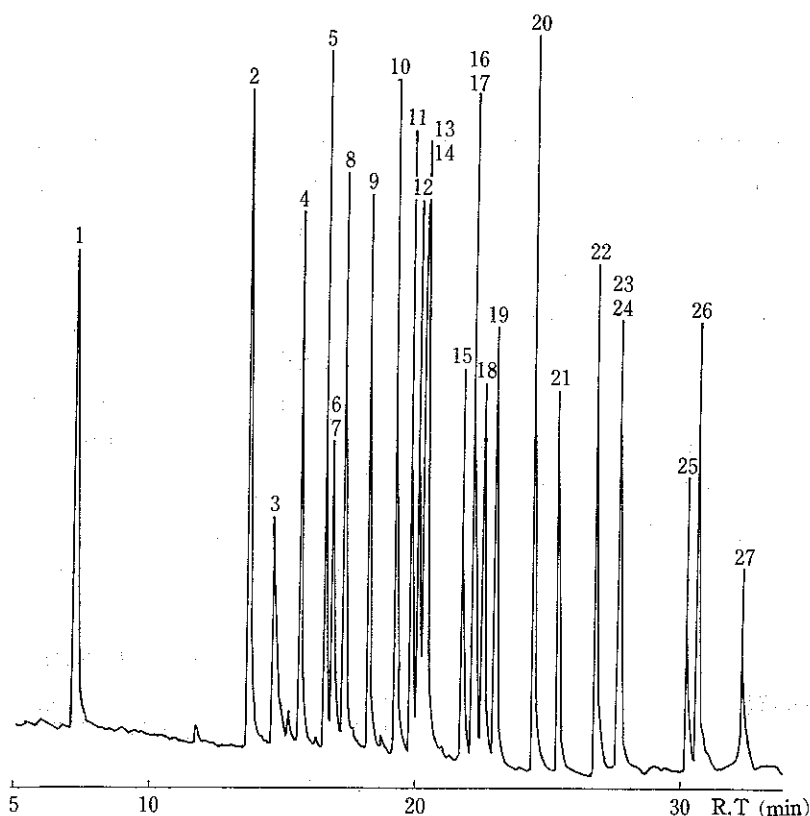


図1 CBPI-M25 カラムによる有機燐系農薬27種類のガスクロマトグラム

ピーク番号は表1に示す番号と同じである

注用量はエチルチオメトン, エチオン: 0.1ng サリチオン, ジメト
 エート, CYAP, ダイアジノン, クロルピリホスメチル, フェンチオン,
 パラチオン, クロルピリホス, CVP-Z, フェントエート, CVP-E,
 CYP: 0.2ng イソキサチオン: 0.8ng その他: 0.3ng

表1はパラチオンを標準物質とする各農薬の
 相対保持時間を示したものであるが、これに示
 すように分離不能ピークのうち一部はCBP 5
 -M25 カラムによる分析で分離されたが、
 EDDPとCYP及びパラチオンとクロルピリホ
 スはいずれのカラムでもピークが重なり分離不
 能であった。

さらに分離能を改善するため、カラム長さを
 50mにして分析したところ、分析時間を2倍近
 く要したものの、依然として25mカラムにお
 ける不分離ピークは分離不能であった。

今後、これらの不分離ピークについてはFTD
 検出器に妨害を与えない中極性のカラムを用い
 るか、若しくは、CBP10-M25による妨害を受
 けないFPD検出器を用いてさらに検討する必
 要があった。

カラムの内径については0.25mmのミドルボ
 ア及び0.8mmのワイドボアについて検討したが
 ワイドボアはカラムの試料負荷量を多くするこ
 とが可能であるが、分離度はミドルボアより劣
 り、27種類の有機燐系農薬を分析するには適
 当ではなかった。

表2 保持時間の再現性

	Mean ± S.D. (min)	CV (%)
ジクロロボス	7.272 ± 0.013	0.18
サリチオン	14.053 ± 0.004	0.03
ジメトエート	15.005 ± 0.005	0.03
CYAP	16.038 ± 0.005	0.03
ダイアジノン	16.982 ± 0.005	0.03
IBP	17.736 ± 0.006	0.03
クロルピリホスメチル	18.654 ± 0.005	0.03
フェニトロチオン	19.693 ± 0.005	0.03
マラチオン	20.329 ± 0.006	0.03
フェンチオン	20.609 ± 0.004	0.02
パラチオン	20.802 ± 0.006	0.03
クロルピリホス	20.897 ± 0.005	0.02
CVP-E	22.313 ± 0.006	0.03
DMTP	23.095 ± 0.006	0.03
プロチオホス	25.062 ± 0.007	0.03
イソキサチオン	26.038 ± 0.009	0.03
エチオン	27.506 ± 0.007	0.03
ピリダフェンチオン	30.993 ± 0.007	0.02
EPN	31.451 ± 0.008	0.03
ホサロン	33.167 ± 0.010	0.03

n = 8

表3 ピーク面積の再現性

	Mean ± S.D. (min)	CV (%)
ジクロロボス	11,252 ± 753	6.7
サリチオン	10,806 ± 517	4.8
ジメトエート	8,620 ± 809	7.5
CYAP	9,113 ± 728	8.0
ダイアジノン	9,857 ± 530	5.4
IBP	8,804 ± 1,113	12.6
クロルピリホスメチル	8,953 ± 554	6.2
フェニトロチオン	11,185 ± 559	5.0
マラチオン	9,266 ± 723	7.8
フェンチオン	8,197 ± 488	6.0
パラチオン	7,181 ± 245	3.4
クロルピリホス	7,915 ± 487	6.2
CVP-E	6,653 ± 523	7.9
DMTP	9,481 ± 747	7.9
プロチオホス	12,975 ± 689	5.3
イソキサチオン	10,202 ± 985	9.7
エチオン	8,279 ± 571	6.9
ピリダフェンチオン	8,465 ± 367	4.3
EPN	8,298 ± 278	3.4
ホサロン	6,295 ± 687	10.9

n = 8

3-2 再現性

(1) 保持時間の再現性

CBP1-M25 カラムを用いて有機燐系農薬標準品の混合溶液を8回分析し、保持時間の標準偏差及び変動係数を求めたところ、表2に示す通り、ジクロロボスを除いて、標準偏差は0.01分以内であり、変動係数も0.03%以内に収まり、非常に良好であった。

(2) ピーク面積

同様にしてピーク面積の再現性を検討したところ表3に示すように大半が10%以下の変動係数であったが、IBP、ホサロンでは10%を越えており、多少、ばらつきが見られた。

3-3 検量線

各農薬の混合標準液を数段階の濃度に希釈し、ピーク面積法により検量線を求めたところ図2に示す通り、いずれも0.2ngから2.0ngまでの原点を通る直線性が得られた。

ピーク面積

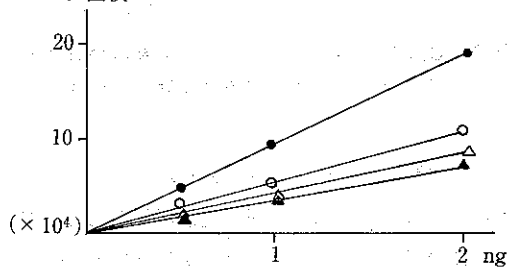


図2 検量線 (カラム: CBP1-M25)

○: サリチオン ●: エチオン
△: パラチオン ▲: EPN

3-4 実試料の分析

実試料の分析に伴う問題点を検討するため厚生省法に準じて試料を調製し、上記分析条件でオレンジと小麦粉を分析したところ図3に示すクロマトグラムが得られた。

オレンジから検出したクロルピリホスはパラチオンと分離できないので、今回は、バックドカラムでさらに確認同定を行う必要があったが、前述のように、今後このような不分離ピークを分離できるカラムの検討が必要である。

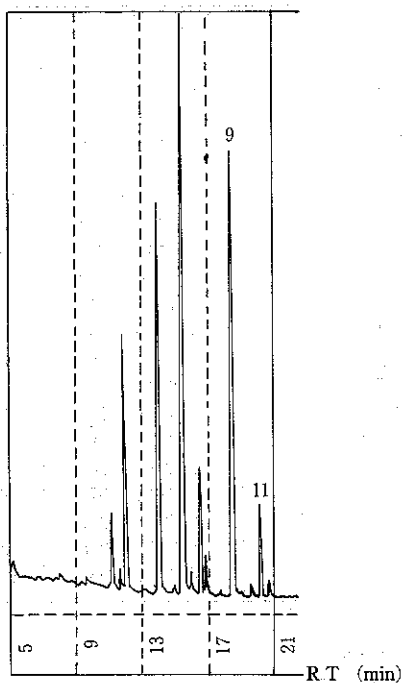


図3 CBP1-M25 カラムによる小麦粉のガスクロマトグラム (ピーク番号は表1に示す)

又、実試料の分析を多数回繰り返すとカラムの汚染によりピークが広がる等の現象が見られるので、試料に由来する夾雑物質を可能な限り除去可能な、クリーンナップ法を開発する必要がある。

さらに、今回採用したスプリットレス試料導入方式は、カラム初期温度を低温にするため、分析時間が他の方式より長くなる等の欠点を持っており、今後感度、再現性、分析の迅速性等の総合的な観点から他の試料導入方式との比較検討が必要である。

4. まとめ

最近、実用化されるようになった高感度かつ、高分離能を有する、キャピラリーカラムを用いて有機燐系農薬をGCにより分析したところ、従来のパッ

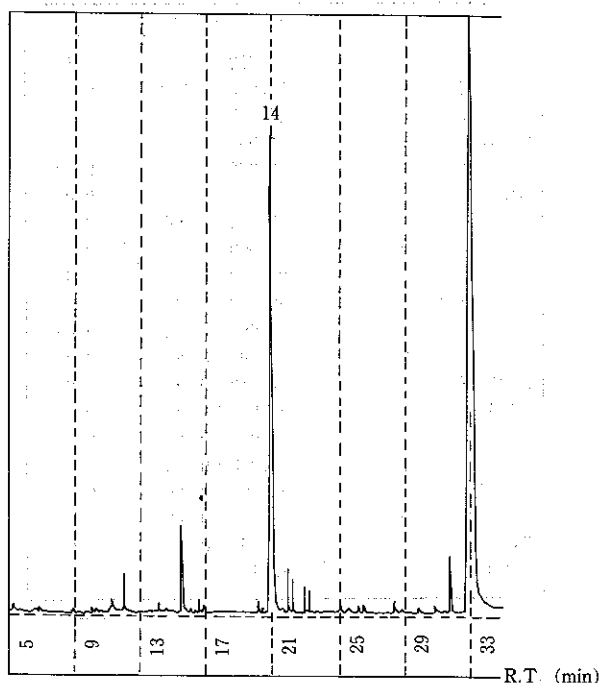


図4 CBP1-M25 カラムによるオレンジのガスクロマトグラム (ピーク番号は表1に示す)

クドカラムでは不可能であった27成分の農薬を一部分分離ピークが見られたもののほぼ分離することができた。

又、従来のパックドカラムに比べ相対感度も向上し、保持時間、及びピーク面積の再現性も同等以上であった。

しかしながら、カラムが汚染されやすい等キャピラリーカラムの持つ特有の欠点を克服するため、今後さらに試料の調製法等に改良を加える必要があると考えられる。

5. 文献

- 1) 厚生省生活衛生局食品化学課編：残留農薬分析法, 1985