

# セップバックカートリッジカラムを用いた 農薬分析の前処理について —有機塩素系農薬への適用—

土佐林誠一 山本 優 佐藤 稔 大内 格之  
菊地由生子

## 要 旨

有機塩素系農薬分析の前処理の一手法であるグリーンアップ用カラムクロマトグラフィーについて、セップバックカートリッジの適用を検討した。

セップバックカートリッジを使用し、農薬標準品について溶出試験を行ったところ、有機塩素系殺虫剤 12 種については、15%ジエチルエーテル含有ヘキサン 20ml、フタルイミド系殺菌剤 2 種については、ジエチルエーテル 10ml でほぼ回収され、回収率は 88~104%であった。

実試料としてももを使い、グリーンアップについて同様の溶出条件で回収試験を行ったところ 77~105%の回収率となり、クロマトグラム上、特に妨害物質の影響はみられなかった。

今回の検討より、セップバックカートリッジを使用することにより、カラム作製の手間が省け、溶媒の使用量を少なくすることができ、後段の濃縮操作が短いなどの利点が明らかとなった。

## 1. 緒 言

有機塩素系農薬は、殺虫剤、殺菌剤として使用されており、BHC、DDT などについては、その残留性、慢性毒性により、我国では農薬取締法における登録が失効したが、その一部はなお土壌中に残留しており、さらに一部の外国で使用されているため、輸入品を含めて監視を続ける必要がある。

これらの塩素系農薬の分析は、抽出、グリーンアップ、定量などから成り立っているが、操作の大きなウェイトを占めるものにグリーンアップがあり、多量の溶媒、多くの作業時間を要する。

今回、我々は、グリーンアップの手法の一つであるカラムクロマトグラフィーについて、溶媒の節約、作業時間の短縮を図るため、市販のセップバックカートリッジが使用できるか否か検討したところ、若干の知見を得たので報告する。

## 2. 方 法

### 2-1 試薬および器具

#### (1) 農薬標準品

有機塩素系殺虫剤 (12 種)

$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -BHC,  $p, p'$ -DDD,

$p, p'$ -DDE,  $o, p'$ -DDT,  $p, p'$ -DDT, アルド

リン, ディルドリン, エンドリン, ジコホール

フタルイミド系殺菌剤 (2 種)

キャプタン, カプタホール

以上すべて和光純薬(株)製を使用した。

#### (2) カートリッジカラム

ウォーターズ社製セップバックカートリッジ

フロリジル

### 2-2 装 置

ガスクロマトグラフ 島津 GC-7AG

検出器 ECD

データ処理装置 島津 C-R4A

### 2-3 使用条件

カラムおよびカラム温度

- (1) 2% QF-1 (3.2mm i.d. × 2.1m)  
 カラム温度 170°C (有機塩素系殺虫剤)  
 200°C (フタルイミド系殺菌剤)
- (2) 2% OV-17 (3.2mm i.d. × 2.1m)  
 カラム温度 210°C (有機塩素系殺虫剤)  
 250°C (フタルイミド系殺菌剤)
- 試料注入口温度 280°C  
 試料注入量 3 $\mu$ l  
 キャリヤーガス流量 60ml/min

### 2-4 分析法

厚生省生活衛生局食品化学課編「残留農薬分析法 Draft」に準拠した。

クリーンアップのカラムクロマトグラフィーについては、ウォーターズ社製セップバックカートリッジ(フロリジル)をあらかじめヘキサン20mlでコンディショニング後、約5mlに濃縮した試験溶液を負荷し15%ジエチルエーテル含有ヘキサン20ml(第1画分)、およびジエチルエーテル10ml(第2画分)で溶出した。第1画分は、窒素ガスを吹きつけて5mlに濃縮し有機塩素系殺虫剤の試験に供し、第2画分は同様に処理し、活性炭カラムに負荷し50%ジエチルエーテル含有ヘキサン200mlで溶出した。溶出液をKD濃縮器で5mlに減圧濃縮し、フタルイミド系殺菌剤の試験に供した。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 溶出条件の検討

溶出溶媒による溶出状況を確認し、クリーンアップへの適用を図るため、セップバックカートリッジに農薬標準品を0.1 $\mu$ g負荷し、溶出溶媒2ml毎の溶出量から、溶出曲線を求めた。

#### (1) 有機塩素系殺虫剤

溶出溶媒として、15%ジエチルエーテル含有ヘキサンを使用したところ、有機塩素系殺虫剤の大半は10ml(ディルドリンは20ml)以内ではほぼ

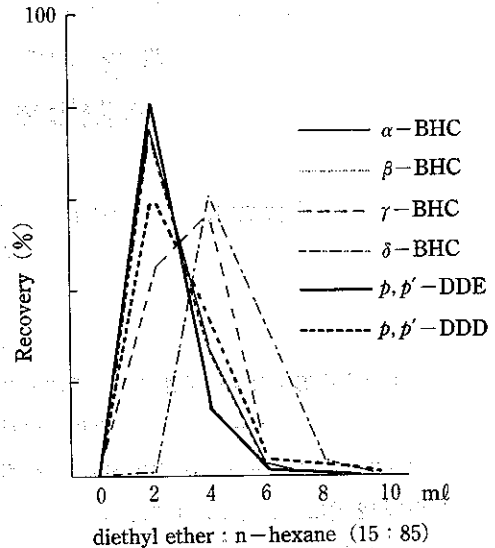


図1 溶出曲線(有機塩素系殺虫剤-I)

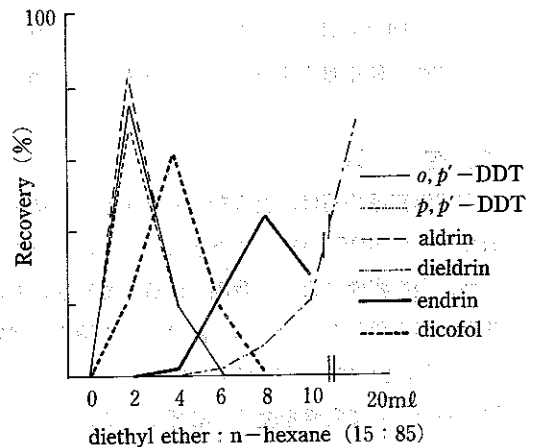


図2 溶出曲線(有機塩素系殺虫剤-II)

全量回収された。その溶出曲線を図1,2に示した。なお、図1,2は12種の有機塩素系殺虫剤について、6種ずつ示したものである。

図1,2より、12種の有機塩素系殺虫剤について、大半は最初の2~4mlにピークを持つ溶出曲線を示し、10ml以内ではほぼ回収されていることから、ディルドリンを含め15%ジエチルエーテル含有ヘキサン20mlで溶出することにより、

クリーンアップがおこなえると考える。

(2) フタルイミド系殺菌剤

溶出溶媒として、ジエチルエーテルを使用したところ、10ml以内ではほぼ全量回収された。その溶出曲線を図3に示した。

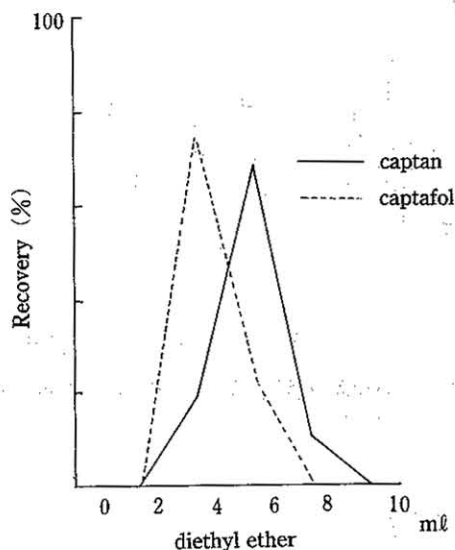


図3 溶出曲線 (フタルイミド系殺菌剤)

図3より、フタルイミド系殺菌剤について、2~4mlにピークを持つ溶出曲線を示し、10mlではほぼ全量回収されていることから、ジエチルエーテル10mlで溶出することにより、クリーンアップがおこなえると考える。

以上のことから、溶出溶媒について有機塩素系殺虫剤については15%ジエチルエーテル含有ヘキサンを20ml、フタルイミド系殺菌剤はジエチルエーテルを10ml使用することとした。

3-2 実試料による添加回収試験

(1) 添加用混合標準液の調製

ガスクロマトグラフ用のカラムとして、2% QF-1 (3.2mm i.d. × 2.1m), 2% OV-17 (3.2mm i.d. × 2.1m) を使用することとしたが、バックドカラムは分離性があまり高くないため、

ピークが重ならないように、14種の農薬を2群に分け混合標準液を作製した。また、一部の農薬については両群に加え、相互の比較ができるようにした。その濃度は各農薬とも0.1ppmとなるように調製した。

第1群  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -BHC,  $p, p'$ -DDE,

$p, p'$ -DDD,  $o, p'$ -DDT,  $p, p'$ -DDT, エンドリン

第2群  $\alpha$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -BHC, アルドリン, ディルドリン, エンドリン, ジコホール, キャプタン, ガプタホール

(2) 添加回収試験

試料 (もも) に最終濃縮液 (5ml) の濃度が0.1ppmとなるように混合溶液を添加したものについて、1,2群それぞれの回収試験を試みた。その結果は、表1の通りであり、77~105%の回収率であった。また、そのクロマトグラムは、第1群の混合標準液については図4、回収試験を行ったものについては図5に示すとうりであり、第2群については同様に図6,7に示した。

混合標準液をセップバックカートリッジに負荷したクロマトグラム図4,6については、妨害ピークはほぼ見あらず、添加回収試験のクロマトグラム図5,7については、目的とする農薬よりも早いリテンションタイムに妨害ピークがみられるが、ほぼクリーンアップは達成されており、回収率も良好なものと考えられる。

表1 実試料に対する添加回収の結果

農薬	回収率(%)	農薬	回収率(%)
$\alpha$ -BHC	88.5	$p, p'$ -DDT	77.1
$\beta$ -BHC	82.7	aldrin	88.7
$\gamma$ -BHC	93.8	dieldrin	81.9
$\delta$ -BHC	96.8	endrin	91.6
$p, p'$ -DDD	89.1	dicofol	105.3
$p, p'$ -DDE	84.3	captan	100.7
$o, p'$ -DDT	83.3	captafol	80.0

n = 2

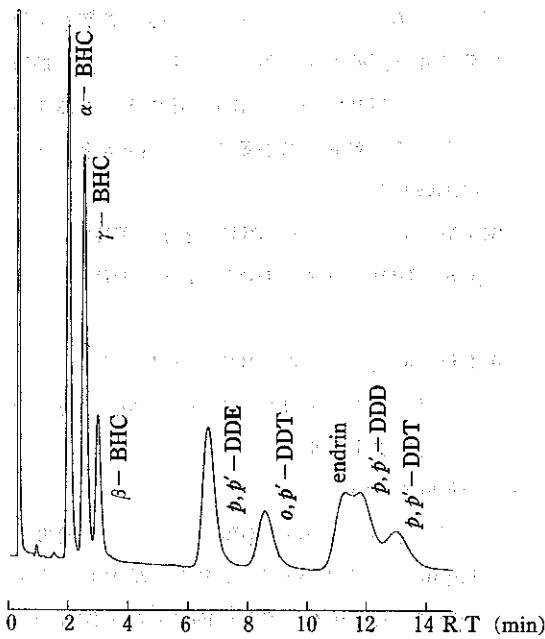


図4 第1群混合標準液のクロマトグラム

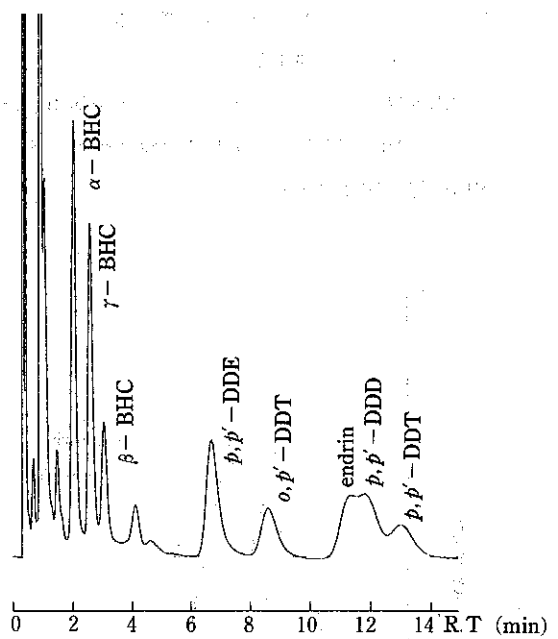


図5 添加回収試験(試料+第1群混合標準液)のクロマトグラム

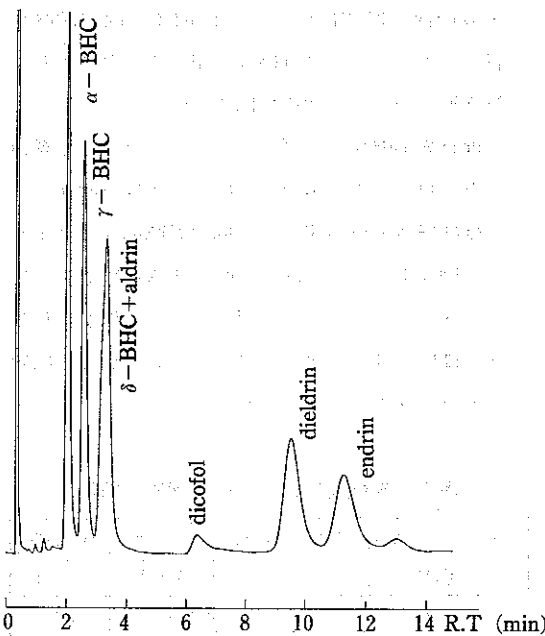


図6 第2群混合標準液のクロマトグラム

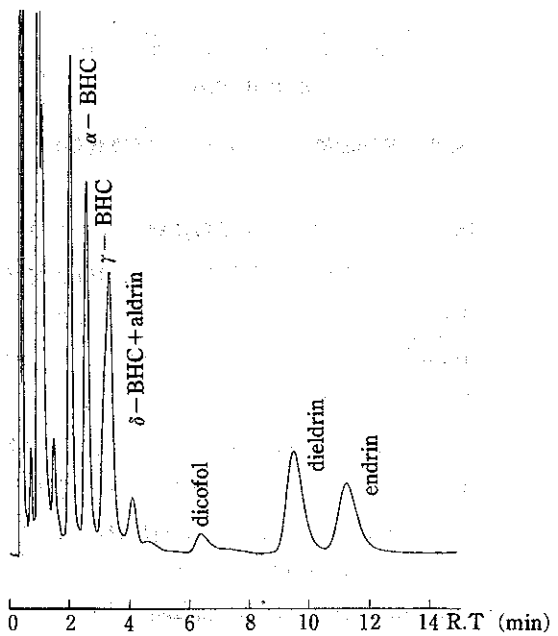


図7 添加回収試験(試料+第2群混合標準液)のクロマトグラム

#### 4. 結 語

セップバックカートリッジを使用することによ

り; ①カラム作製の手間が省けること, ②溶媒の使用量が少なくすむこと, ③少ない溶媒で溶出する

ので後段の濃縮操作が短いことなどの利点があると  
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 Draft」  
一方、セップパックカートリッジは色素の多い試  
料などについては、今後、検討すべき課題がある。

# Pretreatment of Pesticide Analysis Using Sep-Pak Cartridges — Application to Organochlorine Pesticides —

Seiichi Tosabayashi, Masaru Yamamoto, Minoru Sato,  
Kakuyuki Ouchi and Yuko Kikuchi

## ABSTRACT

An investigation was conducted to ascertain whether Sep-Pak cartridges can be applied to column chromatography, one of the clean-up methods used for analyzing organochlorine pesticides.

As a result of conducting elution tests using standard pesticides, it was observed that 12 kinds of organochlorine insecticides were recovered almost completely with 20ml n-hexane, containing 15% diethyl ether; and 2 kinds of phthalimide fungicides were likewise recovered with 10ml diethyl ether, with a recovery rate ranging from 88% to 104%.

As a result of similar recovery tests using peach as an actual specimen, 77% to 105% recovery rates were obtained and no particular effect from interfering substances were exhibited on a chromatogram.

The present investigation revealed the fact that the use of Sep-Paks can save labor required for column preparation, reduce the amount of solvents used, and shorten the subsequent concentration process.