

## GCと農薬分析

西川計測株式会社  
山上 仰

## お詫びと訂正

要旨について下記の訂正をお願いします。

基準項目 (p.1、下から7行目) → 規格基準

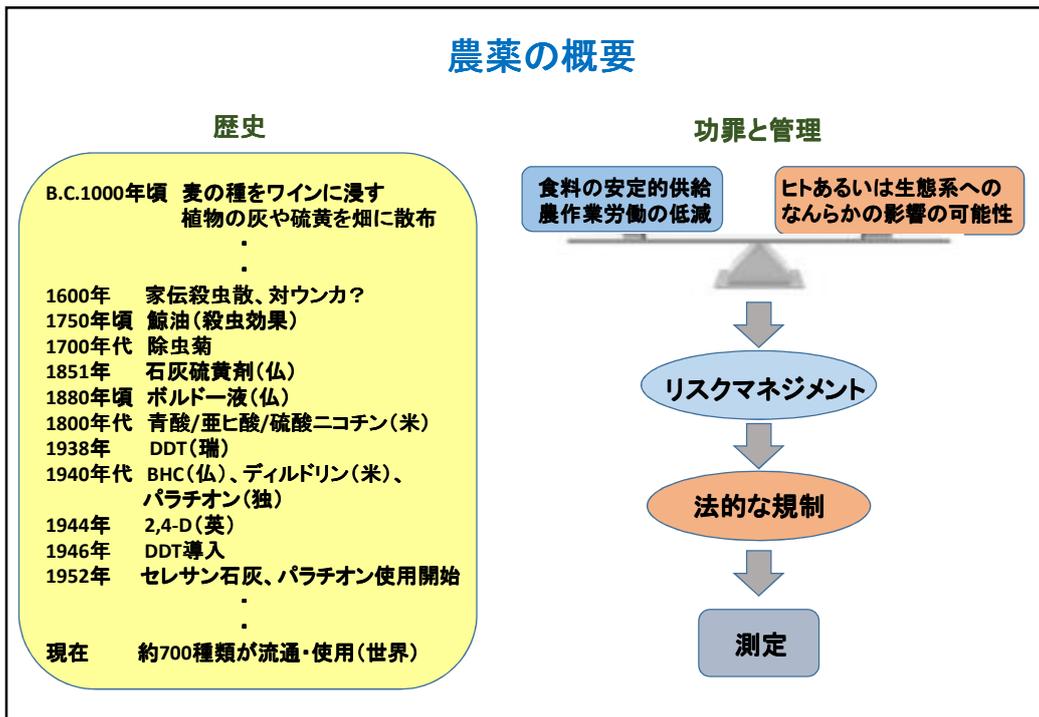
要監視項目 (p.1、下から7行目) → 水質管理目標設定項目

ポジティブリスト制 (p.1、下から2行目他) → ポジティブリスト制度

基準値 (p.1、最下行他) → 残留基準値 (ただし、一律基準はそのまま)

誠に申し訳ございません。

## 農薬の概要



## 法的規制の推移(例)

### 食品衛生法における残留基準値設定

- 1968年  $\gamma$ -BHC、DDT、パラチオンなどの5農薬(4農産物)
- 1969~1978年 26農薬(53農産物)
- 1992~2005年 約250農薬(約130農産物)
- 2006年~ 約600農薬(農産物、畜水産物および一部加工品)

### 水道法による基準等

- 1958年 有機リン(基準項目)
- (1990年 ゴルフ場農薬に暫定目標値)
- 1993年 基準項目:1,3-ジクロロプロペン、チウラム、シマジン、チオベンカルブ  
監視項目:イソキサチオン、ダイアジノンなど11種類  
有機リンを削除
- 2004年 「農薬類」として管理目標設定項目に(総農薬方式、101項目)
- 2014年 「農薬類」として120項目(総農薬方式)

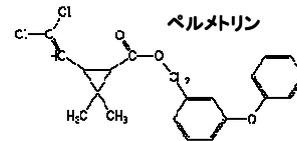
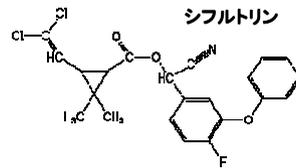
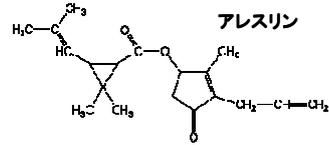
## 農薬分析の特徴

### 測定対象成分の物理化学的性質が多様

農薬は殺虫、殺菌、除草、成長調節などの生理活性を有する化合物群の総称  
(物理化学的性質でカテゴライズされた訳ではない)

構造的に分類すると  
塩素系、リン系、カーバメート(カルバマート)系、ピレスロイド系、ジチオカーバメート系、トリアジン系、酸アミド系、フェノキシ酢酸系等々……(右はピレスロイド系農薬の一例)。  
基本骨格は類似していても修飾されている基によって性質が異なる場合がある。

ただし、分子量(沸点の目安)は比較的200~600に揃っている → GCに有利???



## 農薬分析の特徴

### 微量分析

食品で0.01ppm、水道水では数pptの検出が必要。測定用溶液として数ppbレベル

### 測定用溶液に夾雑物が存在する

ほぼ全てのケースで、測定対象よりも相当高濃度で夾雑物が存在する。  
測定が多成分化すると(精製に制約が出るため)その傾向はより顕著になる。

### 有効成分の名称が複雑?

(同一成分に複数の名称が存在する場合があります)

フェニトロチオン/MEP/スミチオン、シマジン/CAT、ジオキサベンゾホス/サリチオン、グリホサート/ラウンドアップ……等々  
ですが、分析とはほぼ関係ありません。

## GCと農薬分析の関わり

微量分析

↳ 高感度、選択性

測定用溶液に夾雑物が存在する

↳ 分離、選択性

時代性 1968年(食品衛生法)、1958年(水道法)

↳ この分野へのHPLCの普及にはもう少し時間を要した

GC/選択型検出器がベストマッチ(ほぼ唯一の選択肢?)

## 時は流れて……

測定対象成分の増加

キャピラリカラムの普及

MSの進展(性能、コスト)

一斉分析への指向(公定法への採用)

GC/選択型検出器からGC/MSへ

検出成分数の増加

必ずしも分離を必要としない

成分(生成イオン)によって選択性が異なる

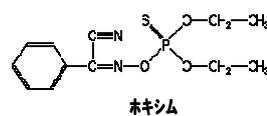
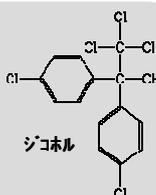
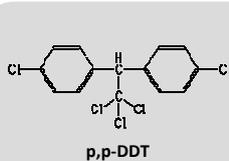
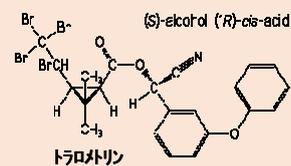
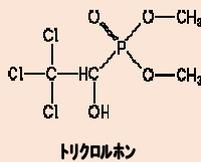
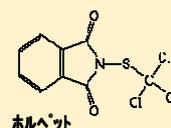
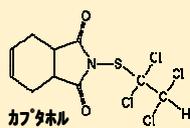
## 経験(独善)に基づく一斉分析化への可否

物理化学的性質の多様さは???

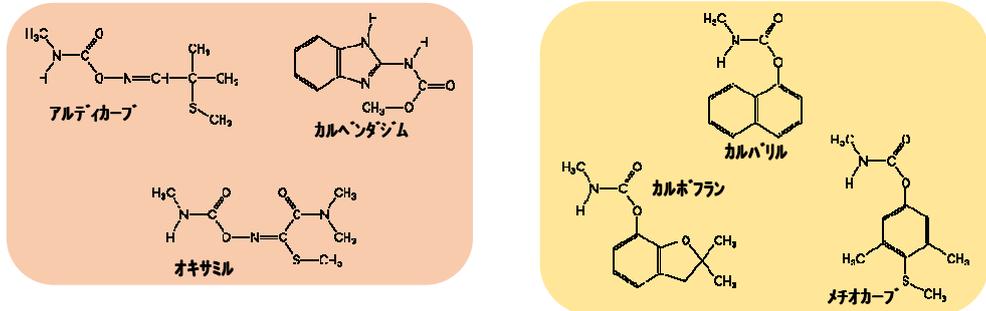
	GC条件	前処理
沸点/蒸気圧(≒分子量)	◎	◎
熱安定性	◎	
極性官能基の有無	◎	○
溶解性(脂溶性/水溶性、LogKow)	○	◎

◎→手法の適用性あるいは条件に影響を与える  
○→現実的には影響を与える場合が多い

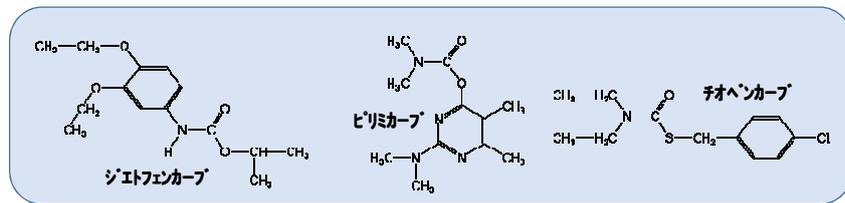
## 熱分解しやすい農薬例



## カルバメート系農薬のGC適用性

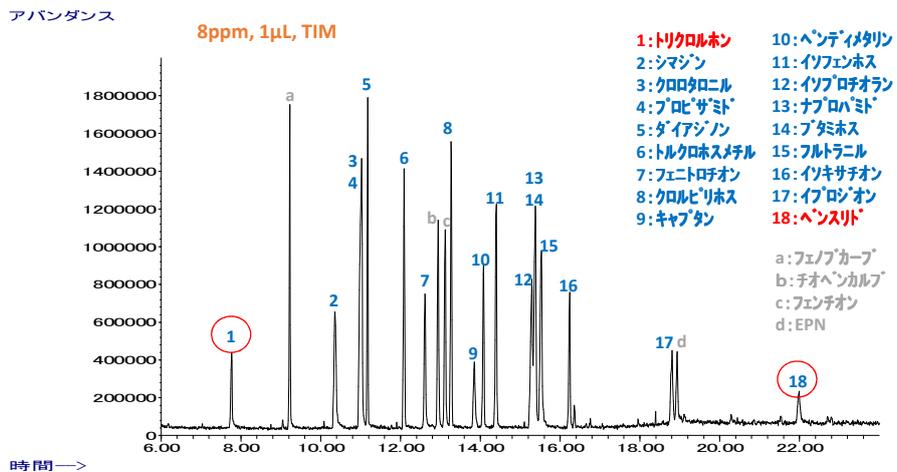


### カルバミン酸: NH<sub>2</sub>COOH



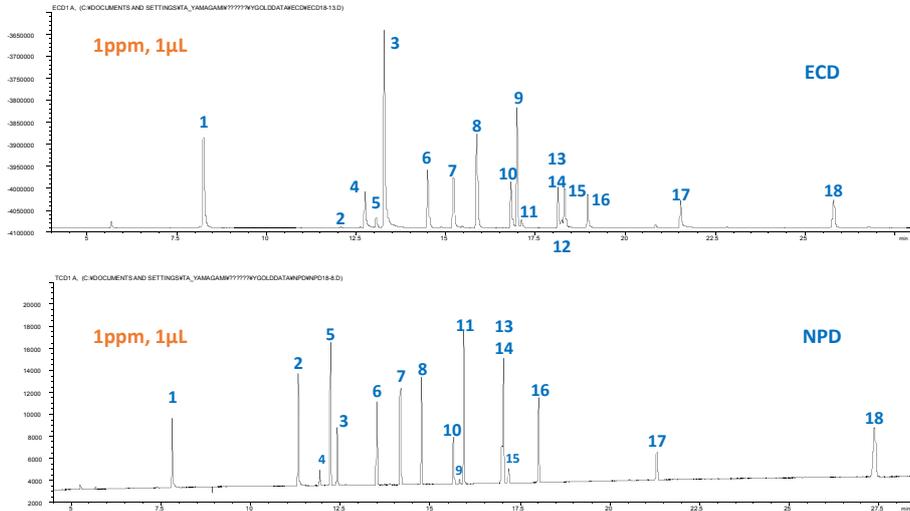
## ゴルフ場農薬(1990年)とクールオンカラム注入法

熱分解性成分と高沸点成分の同時測定(注入方法とカラム選択の問題)



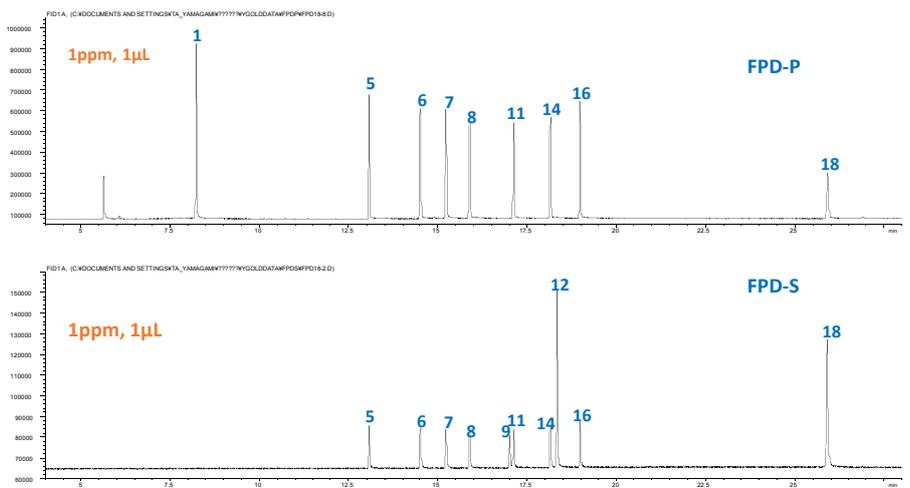
7673/5890 II /5971A  
Ultra#1 (25m × 0.2mm × 0.11μm), Cool on column

## ゴルフ場農薬(1990年)とクールオンカラム注入法



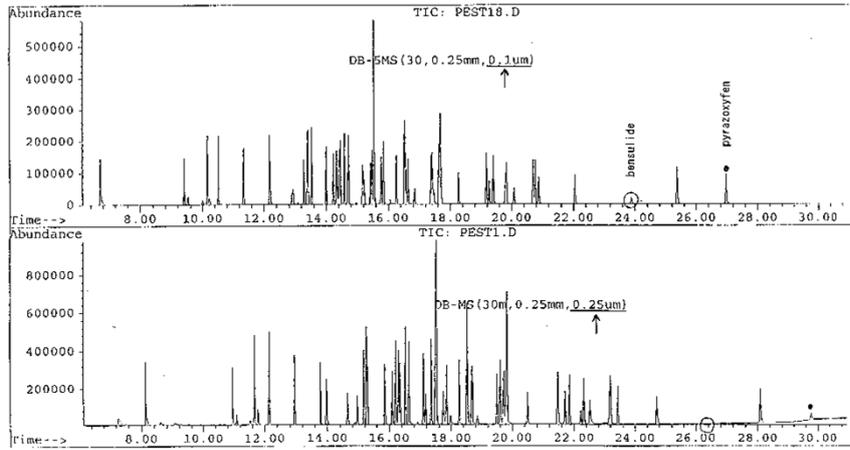
7673/5890 II  
Ultra#2 (25m x 0.2mm x 0.11µm), Cool on column

## ゴルフ場農薬(1990年)とクールオンカラム注入法

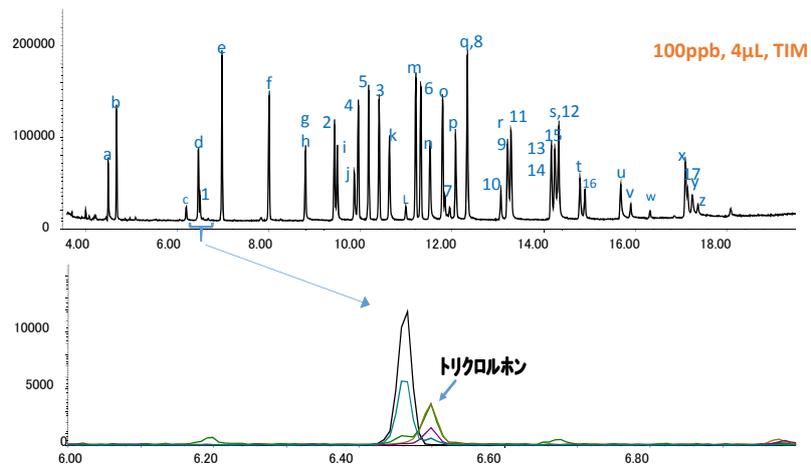


7673/5890 II  
Ultra#2 (25m x 0.2mm x 0.11µm), Cool on column

## カラム膜厚とベンスリド(#18)の溶出



## スプリットレス注入法によるトリクロルホン(#1)の検出



7673/6890/5973, HP-5ms (30m × 0.25mm × 0.25μm), Pulsed splitless

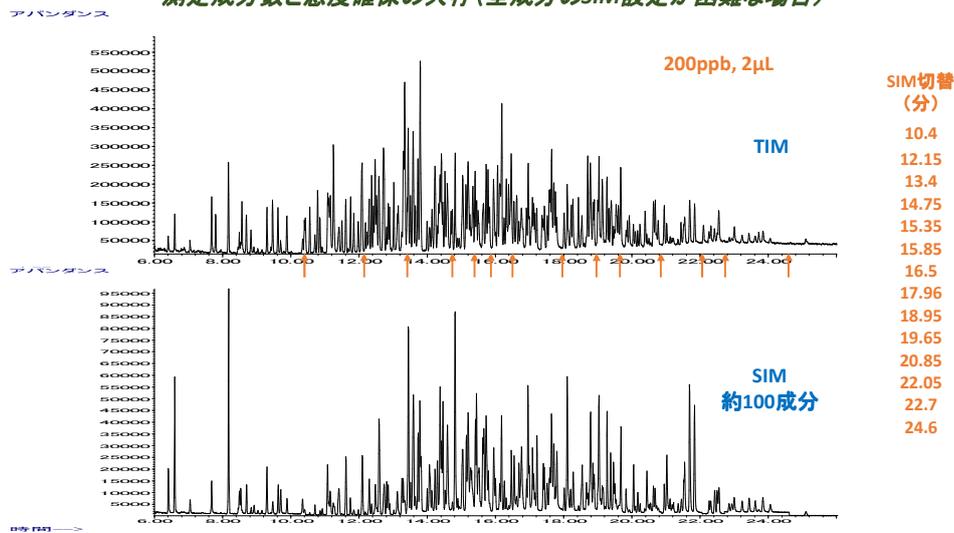
## 前スライドのピークID

1: トリクロロホン	a: メタミドホス	n: メタラキシル
2: シマジン	b: シクロホス	o: ジチオピル
3: クロタロニル	c: アセフェート	p: チオベンカーブ
4: フロピザミド	d: エトリジアゾール	q: シアナジン
5: ダイアジン	e: クロネブ	r: メチルタイムロン
6: トルクロホスメチル	f: フェノカーブ	s: イソキサチオン オクソン
7: フェントロチオン	g: ベンフルラリン	t: トリクロピルフトキシエチル
8: クロルピリホス	h: ベンシクロン	u: メプロニル
9: キャブタン	i: カルボフラン	v: クロロニトロフェン
10: ベンティメタリン	j: ダイアジン オクソン	w: EPN オクソン
11: イソフェンホス	k: イプロンホス	x: ヒリプチカルブ
12: イソプロチオラン	L: フェントロチオン オクソン	y: ヒリタフェンチオン
13: ナフロパミド	m: テルブカルブ	z: EPN
14: フタミホス		
15: フルトラニル		
16: イソキサチオン		
17: イプロシオン		
18: N/A		

1997年頃の水道水関連農業  
イタリック/下線: 水道水基準項目  
イタリック: 水道水監視項目

## SIM/SCAN同時取り込みによる約300成分の一斉分析

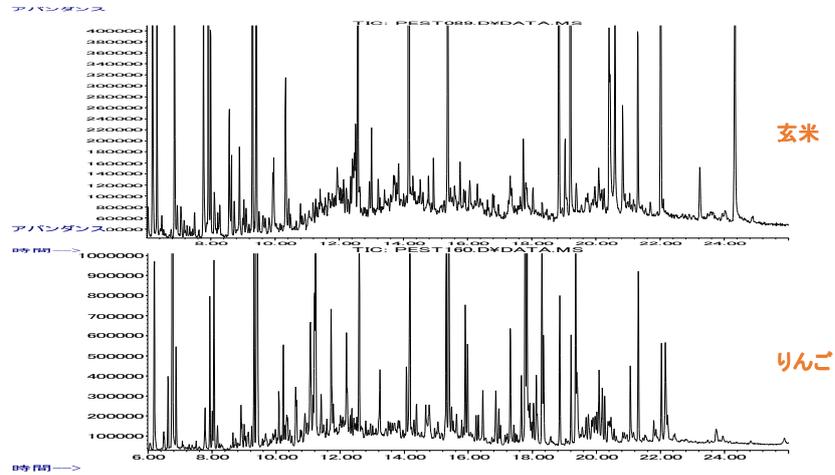
測定成分数と感度確保の共存(全成分のSIM設定が困難な場合)



7683/6890/5975, DB-5ms (30m × 0.25mm × 0.25μm), Pulsed splitless, Locked by Chlorpyrifos@14.38min

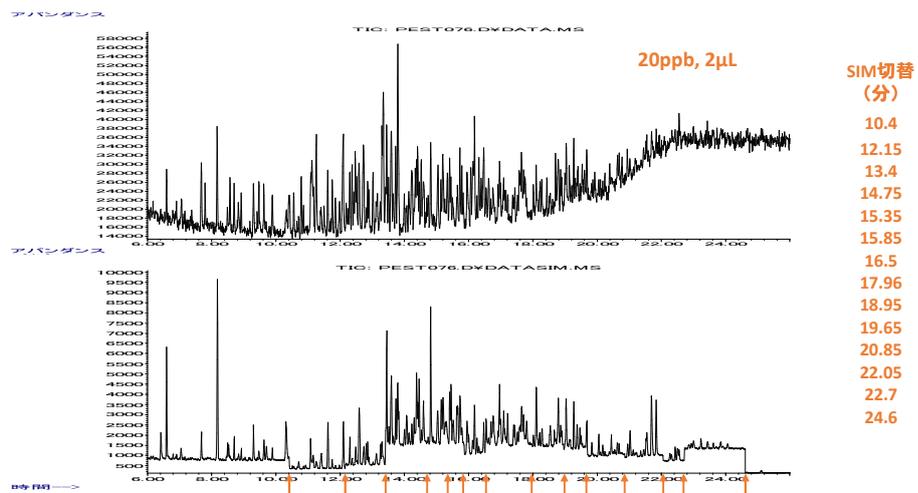
中村真夫, 山上仰, 小野由紀子, 東野健一, 代島茂樹: 分析化学, 62, 229-241 (2013)

## SIM/SCAN同時取り込みによる約300成分測定条件を用いた作物抽出前処理試料の測定例



7683/6890/5975, DB-5ms (30m × 0.25mm × 0.25μm),  
Pulsed splitless, Locked by Chlorpyrifos@14.38min

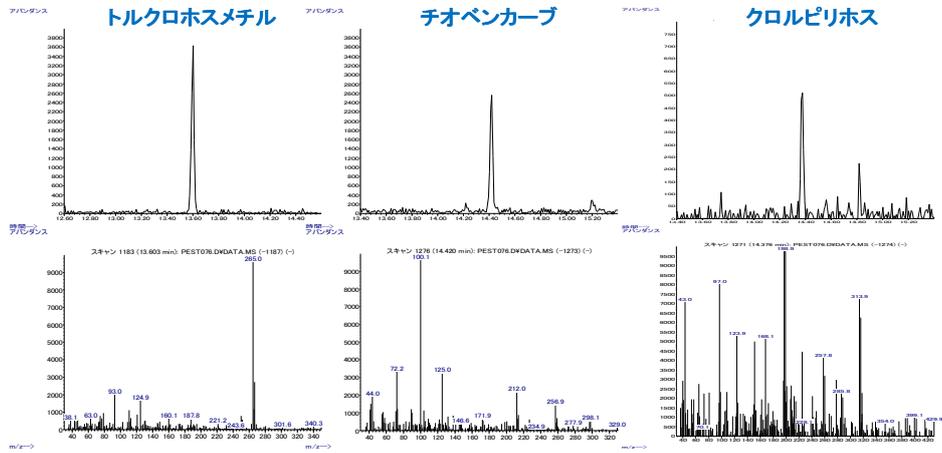
## SIM/SCAN同時取り込みによる約300成分の一斉分析



7683/6890/5975, DB-5ms (30m × 0.25mm × 0.25μm),  
Pulsed splitless, Locked by Chlorpyrifos@14.38min

## SIM/SCAN同時取り込みによる約300成分の一斉分析

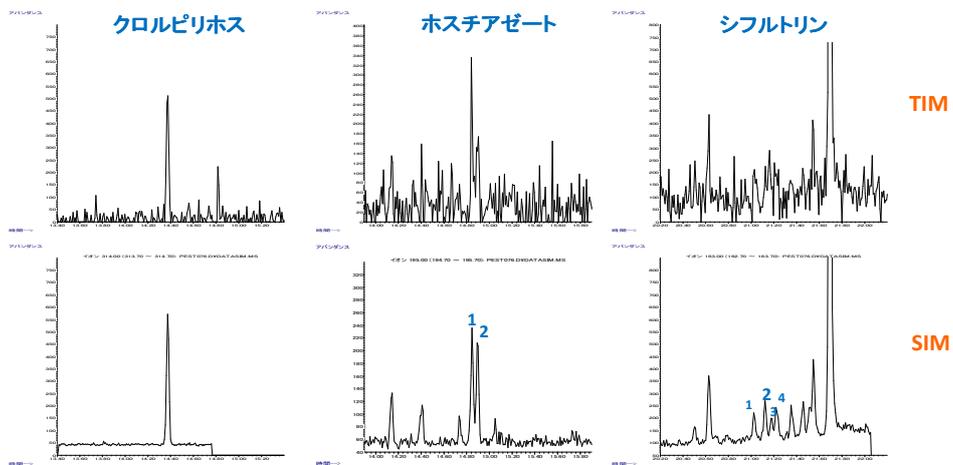
20ppb: マスクロマトグラムとマススペクトル例



7683/6890/5975, DB-5ms (30m × 0.25mm × 0.25μm),  
Pulsed splitless, Locked by Chlorpyrifos@14.38min

## SIM/SCAN同時取り込みによる約300成分の一斉分析

20ppb: マスクロマトグラムとSIMクロマトグラム例



7683/6890/5975, DB-5ms (30m × 0.25mm × 0.25μm),  
Pulsed splitless, Locked by Chlorpyrifos@14.38min

## データベース法と大容量注入

### 包括性と感度の共存

#### データベース法

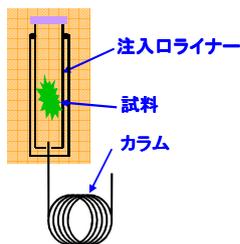
一定の条件のもと、保持時間とMSシグナル強度を固定化してデータベース化し、これを用いて検出と(おおまかな)定量をおこなう。  
上記条件を満たしていれば、装置/測定時期などが異なっても標準物質を使用することなく測定可能。また、原理的には条件に適合する範囲であれば測定化合物数に制約は無い。ただし、この特性を活かすにはTIMが必要。

このため農業分析の場合、必要な検出感度(例えば、ポジティブリスト制度の一律基準0.01ppm)を担保できない成分が存在する(前項と同様)。

そこで……

## データベース法と大容量注入

#### 瞬間気化型注入法 (スプリットレス法)

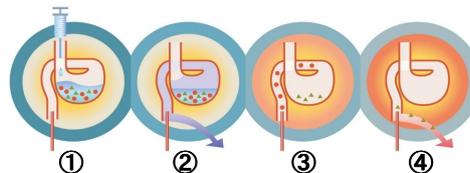


高温(200~300℃)下で注入  
溶媒(試料)は瞬間的に気化して  
体積は数百倍に……  
ex. 1 $\mu$ L→200~300 $\mu$ L  
カラム( $\phi$ 0.25mm)への移動の関係上  
ライナー容積は1mL( $\phi$ 約4mm)ほど  
がリミット

注入量は4 $\mu$ L程度が限界

VS

#### 大量注入(Large Volume Injection, LVI) (Lavistoma<sup>®</sup>による)



- ①溶媒の沸点以下で注入
- ②低温のままパージガスにより溶媒を気化させてベントから排出
- ③ベントを閉じて急速昇温し目的成分を気化させてカラムへ導入
- ④③より若干高温にしてベントを開放し高沸点夾雑物を排出

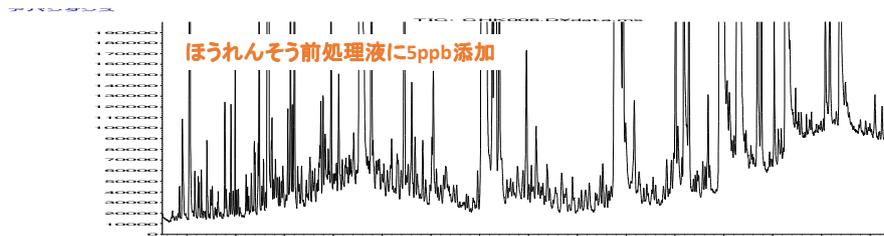
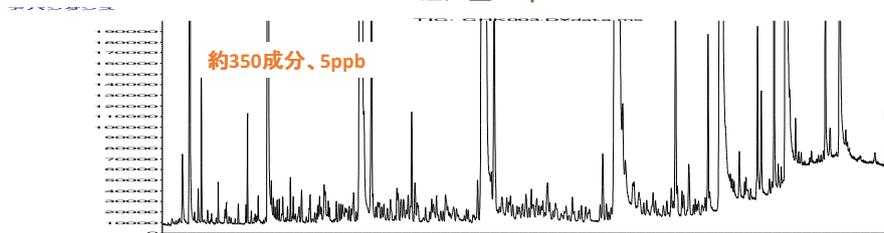


溶媒の気化体積が生じないので、  
~100 $\mu$ Lレベルの注入が可能

図および写真(Lavistoma<sup>®</sup>): 株式会社 アイスティサイエンス様ご提供

## データベース法と大容量注入

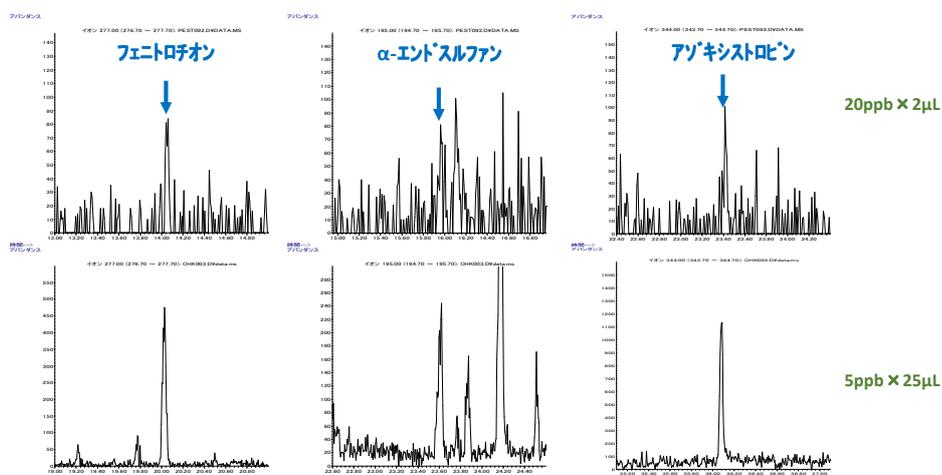
注入量: 25 $\mu$ L



LVI-S200 (Lavistoma, AiSTI SCIENCE)  
7693/7890/5975, BPX5 (30m  $\times$  0.25mm  $\times$  0.25 $\mu$ m, SGE)  
Locked by Chlorpyrifos@20.5min

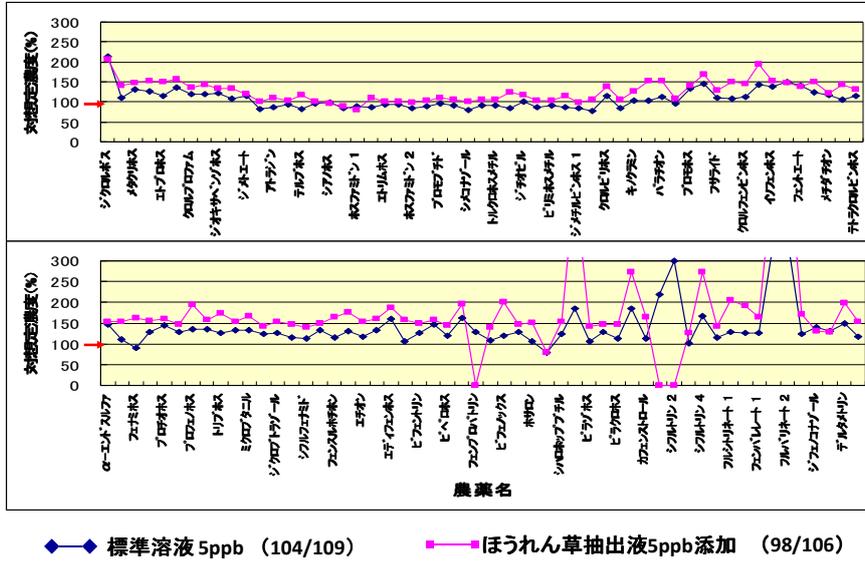
## データベース法と大容量注入

スプリットレス法(上)とLVI(下)の比較(いずれも試料0.01ppm相当)



## データベース法と大容量注入

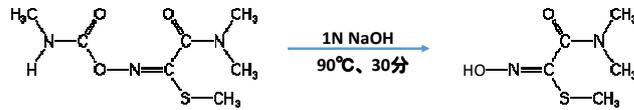
データベースを用いた定量結果: 赤矢印(5ppb)が最良



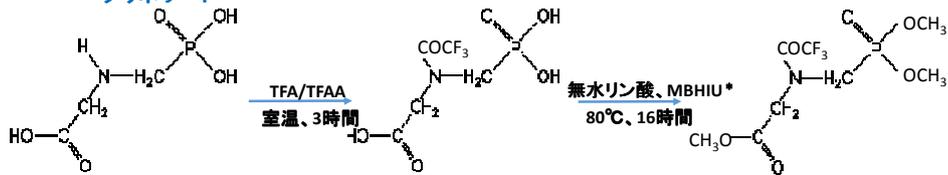
## 少し前

まずは(とりあえず?)GC

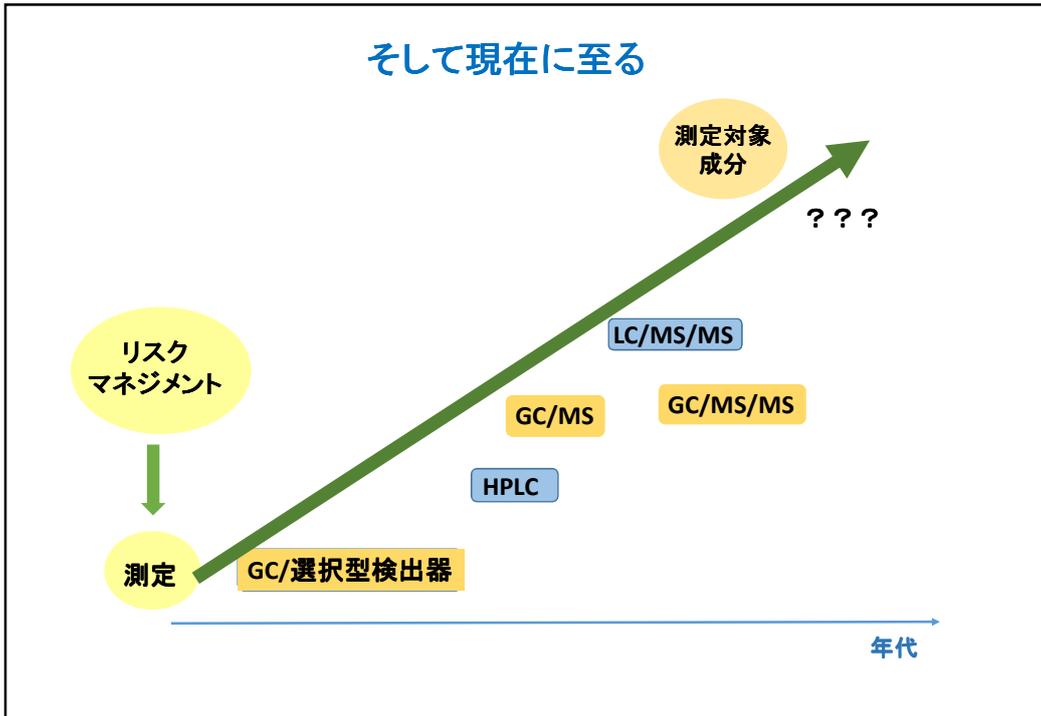
### オキサミル



### グリホサート



\* 2-メチル-1,3-ビスクロヘキシルイソウレア



ご清聴ありがとうございました