

玄米・精米中のキンクロラク・イマゾスルフロン・ベンスルフロン メチル・ジクロメジンの同時分析法の検討について

小林 英樹¹

Simultaneous Determination of Quinchlorac · Imazosulfuron · Bensulfuronmethyl · Dichlomezin in Brown Rice and Polished Rice

Hideki KOBAYASHI

要 旨

当研究所における食品中の残留農薬の未検討項目であるキンクロラク・イマゾスルフロン・ベンスルフロンメチル・ジクロメジンの高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による同時分析法について検討した。

精米及び玄米からキンクロラク・イマゾスルフロン・ベンスルフロンメチル・ジクロメジンを一斉抽出し、シリカゲルミニカラムで精製後、HPLC-UVで測定した。それぞれ2 µg/20 g添加したときの回収率は58~101%であった。また、市販の精米9検体及び玄米11検体での実態調査を行ったが、いずれの農薬も全て検出されなかった。

Key Words : キンクロラク Quinchlorac, ベンスルフロンメチル Bensulfuron Methyl
イマゾスルフロン Imazosulfuron, ジクロメジン Dichlomezin,
玄米 Brown Rice, 精米 Polished Rice

I はじめに

農薬の残留基準の6次改正(平成8年9月2日告示)で新たに基準が設定された上記4農薬は、告示法では個別に検査することになっている。またこれらはいずれも米のみに基準が設定されている。そこで今回は精米・玄米について検査を迅速に行う目的でこれらの4農薬を一斉に抽出しHPLC-UVによって同時分析する方法を検討した。併せて玄米・精米中の残留実態を調査した。

II 方 法

1. 試 料

添加回収試験には平成8年11月に福岡市内で入手したもの、実態調査については平成9年7月に福岡市内で入手したものをを用いた。

2. 試 薬

標準品: キンクロラクはRiedel-deHane社製、ベンスルフロンメチル・イマゾスルフロン・ジクロメジンは林

純薬社製を用いた。

標準原液: 各標準品15mgを精秤し、キンクロラクは水:アセトニトリル1:1、ベンスルフロンメチルはアセトニトリル、イマゾスルフロン、ジクロメジンはエタノールに溶解した(500ppm)。

標準溶液: 標準原液を適宜アセトニトリルで希釈して用いた。

5%りん酸溶液: 特級りん酸を蒸留水に溶かして用いた。

塩化ナトリウム: 和光純薬工業(株)社製、特級品を用いた。

無水硫酸ナトリウム: 和光純薬工業(株)社製、残留農薬試験用を用いた。

シリカゲルミニカラム: Waters社製Sep-Pak Plus silicaを用いた。

酢酸エチル, アセトン, n-ヘキサン, アセトニトリル, エタノール: 和光純薬工業(株)

社製, 残留農薬試験用Grade 300を用いた。

3. 装置及び測定条件

・高速液体クロマトグラフ
Waters社製

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課

送液ポンプ：600Eシステムコントローラ

紫外検出器：M486

記録計：

測定条件

カラム：GLサイエンス Inertosil ODS-3

4.6 mmI.D×150 mm×5 μm

移動相：10%酢酸：アセトニトリル 3：2

流量：1.0 ml/min

波長：240 nm

感度：0.16 AUFS

注入量：20 μl

4. 試験溶液の調製

精米・玄米をコーヒーマルで粉砕し試料とした試料を20gに塩化ナトリウム10g及び酢酸エチル50mlを加え、10分間振とう。酢酸エチル相を分取後、再度酢酸エチル50mlを加えて同様に操作する。酢酸エチル相を併せ無水硫酸ナトリウムを加え脱水し、ロータリーエバポレーター（水浴温度40℃）で濃縮乾固させる。これをアセトン：ヘキサン（1：9）4mlで溶解し1mlを分取する。これをアセトン：ヘキサン（1：9）10mlで調製したシリカゲルミニカラムに負荷する。次にアセトン：ヘキサン（1：9）10mlで洗浄後、アセトン：ヘキサン（4：6）10mlでベンスルフロンメチル、イマゾスルフロン、ジクロメジンを溶出させる（溶出液1）。次いでアセトン10mlで洗浄後、アセトニトリル：水（9：1）10mlでキンクロラックを溶出させる（溶出液2）。

溶出液1及び2を濃縮乾固（水浴温度40℃）し、アセトニトリルで1mlに定溶する。これを孔径0.45 μmのメンブランフィルターで濾過し、試験溶液とした。試験溶液の調整法を図1に示した。

III 結果と考察

1.

表1に示したように精米、玄米ともベンスルフロンメチル、イマゾスルフロン、ジクロメジンは回収率は90%以上で変動係数は10%以下であり、良好に回収することができた。キンクロラックの回収率は精米が69%、玄米が66%と低く、変動係数は8.0%～14%でありバラツキがやや大きい。キンクロラックは感度が良好であり、基準も5.0 ppmと高いことから、本法はキンクロラックのスクリーニング法として使用できると判断した。図2に玄米にベンスルフロンメチル、イマゾスルフロン、ジクロメジンを各2 μg/20g添加したときのHPLCチャートを示した。また一般にシリカゲルカラムから溶出しに

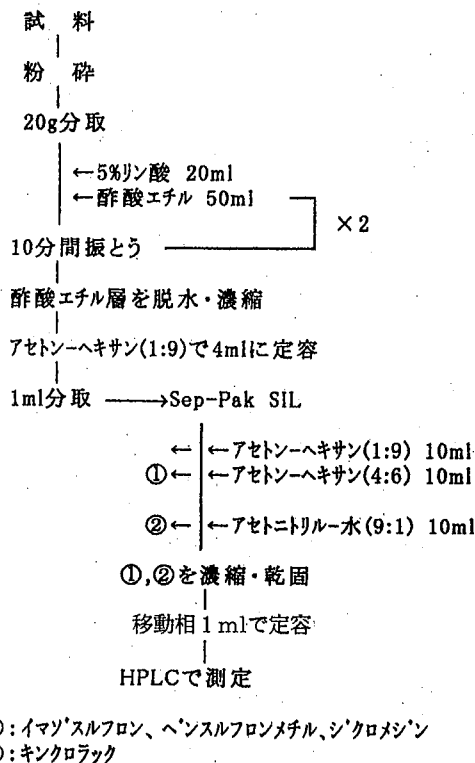


図1 イマゾスルフロン、ベンスルフロンメチル、ジクロメジン、キンクロラックの同時分析法のフローシート

表1 精米、玄米20gに4農薬各4 μgを添加したときの回収率及び変動係数 (n=3)

農産物	農薬	回収率(%)	変動係数(%)
精米	ベンスルフロンメチル	90	7.7
	イマゾスルフロン	93	7.0
	ジクロメジン	94	5.1
	キンクロラック	69	8.0
玄米	ベンスルフロンメチル	101	7.2
	イマゾスルフロン	93	6.2
	ジクロメジン	94	5.9
	キンクロラック	66	14.0

くいといわれているキンクロラックもアセトニトリル/水（9：1）によって比較的良好に溶出した。図3に精米及び玄米にキンクロラックを2 μg/20g添加したときのHPLCチャートを示した。

2. 精米・玄米での実態調査

本法で表2に示す市販の精米9、玄米11検体について残留実態を調査したが、4農薬とも全て検出されなかった。

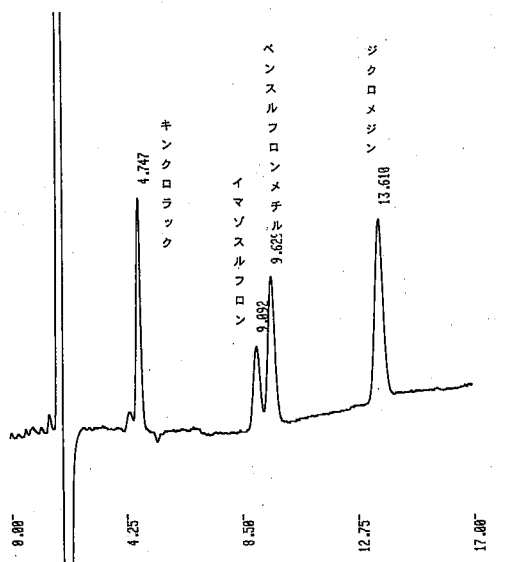


図2 各農薬0.5 ppm標準液のHPLCチャート

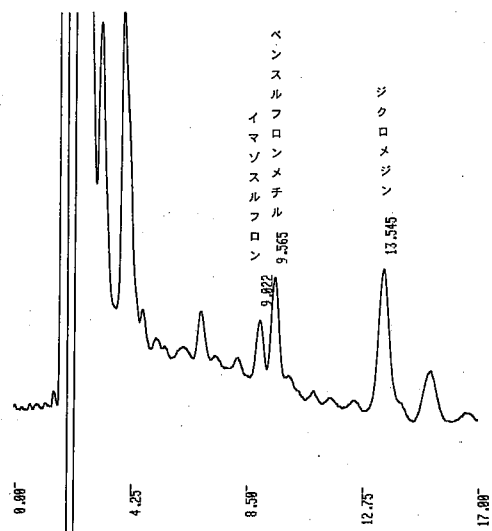


図3 玄米20gに各農薬を2 μg添加したときの溶出液1のHPLCチャート

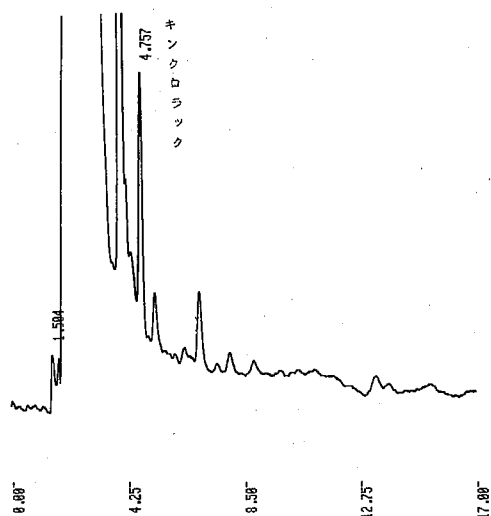


図4 玄米20gに各農薬を2 μg添加したときの溶出液2のHPLCチャート

表2 残留実弟調査を行った精米、玄米の産地と検体数

農産物	産地(検体数)
精米	福岡県(4), 新潟県(2), 熊本県(1), 秋田県(1), 富山県(1)
	福岡県(2), 熊本県(2), 新潟県(1), 鳥取県(1), 島根県(1), 長野県(1), 福島県(1), 北海道(1), アメリカ(1)

IV ま と め

平成4年10月に農産物に対し残留基準が設定されたのを皮切りに年々新たな農薬に残留基準が設定され、平成9年9月現在残留基準が設定された農薬は138農薬であり、この数は更に増加することになっている。この為農薬の検査に要する時間が長くなる傾向にあり、各検査機関でGCやGC/MSによる一斉分析の開発が行われている。しかし、極性の高い農薬などGCやGC/MSによる一斉分析には不向きなものもあり、依然個別分析を行わなければならないものも多い。そこで今回はGCやGC/MSによる分析が困難で、しかも米にのみ残留基準があるキンクロラク、ベンスルフロメチル、イマゾスルフロ、ジクロメジンの4農薬を一斉抽出し簡単なミニカラム処理による精製を行うだけでアセトニトリル分配等の精製操作を行わずにHPLCにより測定する方法を試みた。

キンクロラクは精製時に他の3農薬と別の画分に溶出した。HPLC測定時の農産物中の妨害ピークの影響でキンクロラクと他の3農薬を同時に測定することはできなかった。

この4農薬は厚生省告示法では異なる3方法で検査されているので、今回検討した方法で検査すれば検査時間を大幅に短縮することができる。今後他の農薬も含めて本法の実用化を検討していきたい。

V 参 考 文 献

- 1) 厚生省告示第221号(1996)
- 2) 第5回食品残留農薬分析法講習会資料