

# 通気蒸留法による EPTC 及び ブチレート の 迅速分析法の検討

阿部圭子<sup>1</sup>・西田政司<sup>1</sup>

## Rapid Analysis of EPTC and Butylate in Agricultural Products by N<sub>2</sub> Gas Through Distillation

keiko ABE, Seiji NISHIDA

### SUMMARY

A method for rapid analysis of EPTC and Butylate in agricultural products by N<sub>2</sub> gas through distillation and NPD-GC were developed. Sample was weighed 5g in a distillation flask. After addition of 1g NaCl and 40ml water, the flask was incubated in boiling water for 40 min., while N<sub>2</sub> gas was flowed in the distillation instrument at the rate of 60ml/min. EPTC and Butylate were collected with hexane. Recoveries of EPTC and Butylate added to Brown rice at 0.03, 0.1, 1.0  $\mu$ g/g were 79, 82, 87% and 78, 79, 77%, and RSD were within 8.3%, respectively. Recoveries of EPTC and Butylate added to 13 species of agricultural products at 0.1  $\mu$ g/g were 78 ~ 94% and 58 ~ 86%, and interfering peaks were not found on NPD-GC chromatograms.

**Key Words :** N<sub>2</sub>ガス通気蒸留 N<sub>2</sub> gas through distillation, EPTC, ブチレート butylate, 農薬 pesticide, 農産物 agricultural products, NPD ガスクロマトグラフ NPD-GC.

### I はじめに

EPTC とブチレートは農薬の残留基準第 7 次改正(平成 10 年 3 月 1 日施行)で基準が設定された農薬である。

厚生省告示法では EPTC はヘキサン抽出後、シリカゲルカラムで精製し、ブチレートは還流蒸留後、フロリジルカラムで精製する方法が採用されており、両者とも NPD-GC で測定される<sup>1)</sup>。

告示法では農薬を溶媒で抽出する際に、農産物の成分も同時に抽出するので、測定時の妨害ピークを除去するためにカラム処理のような煩雑な精製操作が行われる。

また、これら農薬を溶媒で抽出する他の分析法でも同様にカラム処理が行われている<sup>2-3)</sup>。

しかし、揮発性の高い農薬ではその性質を利用して固相マイクロファイバー抽出法により、カラム処理を省略した方法も検討されている<sup>4)</sup>。

著者らは、EPTC とブチレートがともに揮発性が高いことに注目し、煩雑な前処理操作を省略し、簡易・迅速にこれらの農薬を測定するために、通気蒸留法によって

農産物と捕集溶媒を接触させずに回収する方法を検討したので報告する。

### II 実験方法

#### 1 試薬

EPTC : Dr. Ehrenstorfer 社製, 純度 96.5%.  
ブチレート : Riedel-deHaën 社製, 純度 99%.  
オキサミル : ジェルサイエンス(株)製, 純度 98%.  
ヘキサン, アセトン : 市販の残留農薬分析用.  
食塩 : 市販の特級品 を使用した。

#### 2 装置

通気蒸留装置 : Fig. 1 に示した装置<sup>5)</sup>.  
ガスクロマトグラフ : ヒューレット・パッカード社製, HP-5890 II (GC-NPD)

#### 3 GC測定条件

カラム : R1x-50 (0.53mm i. d. × 30m, 膜厚 0.1  $\mu$ m), カラム温度 : 60°C (3min.) → 10°C/min. → 200°C, 注入口温度 : 250°C, 検出器温度 : 260°C, 注入量 : 5.0  $\mu$ l

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課

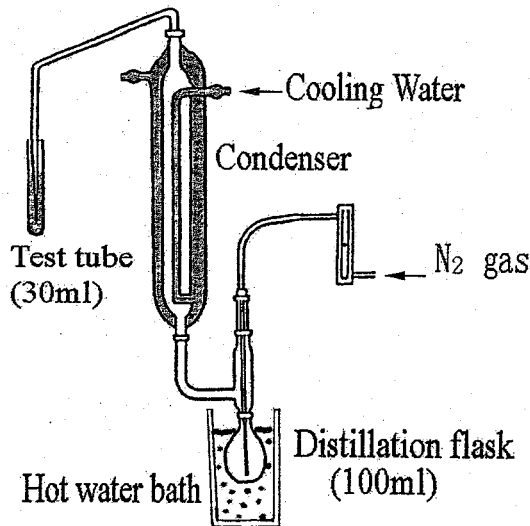


Fig.1. Schematic diagram of device for N<sub>2</sub> gas through distillation method.

#### 4 検査方法

農産物を細切, 粉碎し調製した試料 5g, 食塩 1g を精製水 40ml で 100ml 共栓フラスコに洗い込み, 通気蒸留装置にセットし, 目盛付き試験管にヘキサンを入れて捕集液とした。

次に蒸留装置に 60ml/min. の流速で窒素ガスを通気しながら, 試料を入れた共栓フラスコを沸騰水浴中に入れ, 60 分間蒸留した。蒸留終了後, ヘキサンで 10ml に定容し, 無水硫酸ナトリウムを加え脱水した。

また, オキサミルが通気蒸留で捕集液のヘキサンに捕集されないので, GC 測定時に内部標準物質として加え検液とし, ピーク高の補正を行った。GC-NPDには検液 5.0  $\mu$ l を負荷した。

### III 結果と考察

#### 1 捕集液の検討

EPTC, ブチレートともに極性溶媒に可溶であるので, 捕集液をヘキサンとアセトンで検討した。精製水 40ml に, EPTC, ブチレート各 5  $\mu$ g を添加し, 食塩 1g を加え, 60ml/分の流速で窒素ガスを通気しながら, 沸騰水浴中で 40 分間蒸留し, 各捕集液での捕集率を GC-NPD のピーク高で比較した。ヘキサンを捕集液にしたときの各農薬のピーク高に対するアセトン捕集液にしたときのピーク高比は EPTC は 0.62, ブチレートは 0.63 であった。

したがって捕集はヘキサンで行うこととした。

#### 2 試料溶液の検討

##### 1) 試料溶液中の NaCl 量の検討

蒸留フラスコ中の試料溶液に NaCl を加えることによる塩析効果を期待して以下の検討を行った。

精製水 40ml を蒸留フラスコ中に測り採り, NaCl 1, 2, 5g を添加した試料溶液及び NaCl 無添加の試料溶液に EPTC, ブチレート各 5  $\mu$ g を加えた。次に窒素ガスを 60ml/min. で通気しながら, 沸騰水中で 40 分間蒸留し, 試料溶液中の NaCl 量と EPTC 及びブチレートの回収率の関係を求めた。結果を Fig.2 に示した。

NaCl 無添加の場合の回収率は, EPTC が 80%, ブチレートが 74%であったが, 1g 添加したときは EPTC は 90%, ブチレートは 82%に増加し, 2g, 5g 添加してもほとんど増加しなかった。したがって NaCl の添加量は 1g とした。

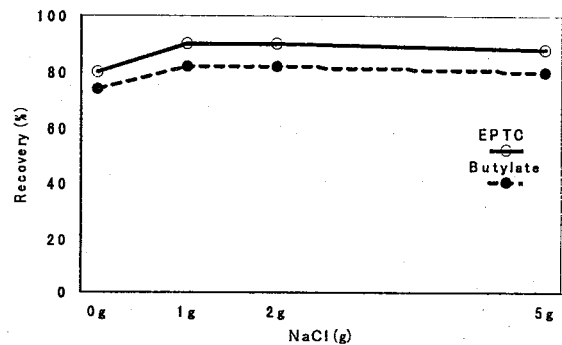


Fig.2 Relationship between weight of NaCl added to sample and recovery of EPTC and butylate.

##### 2) 試料溶液の pH の検討

試料溶液の pH を 1, 3, 7, 10, 12 に調製し, pH が EPTC 及びブチレートの回収率に及ぼす影響を調査した。結果を Fig.3 に示した。

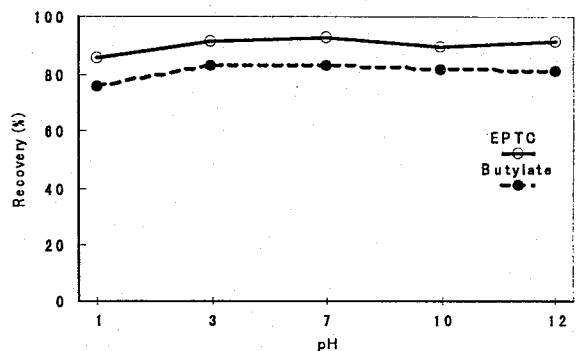


Fig.3. Relationship between pH of sample and recovery of EPTC and butylate.

pH3 ~ 12 では回収率は EPTC が 88 ~ 92%, ブチレートが 81 ~ 83%で大差はなかったが, pH1 では EPTC が

86%, ブチレートが 76%で, pH3 ~ 12 の場合と比較して EPTC, ブチレートともに若干回収率が低下した。

したがって, 試料溶液の pH は特に調製しないこととした。

### 3 通気量の検討

玄米 5g に EPTC, ブチレート各  $5 \mu\text{g}$  を添加し, 食塩 1g を加え, 10 ~ 80ml/分の流速で窒素ガスの通気量を変化させ, 沸騰水浴中で 40 分間蒸留し, ヘキサンで捕集したときの回収率を Fig. 2 に示した。

EPTC, ブチレートともに 10ml/分で約 45% が回収され, 60ml/分までは徐々に回収率は増加し, 約 80% が回収されたが, それ以上通気量を上げても回収率は増加しなかった。したがって通気量は 60ml/分とした。

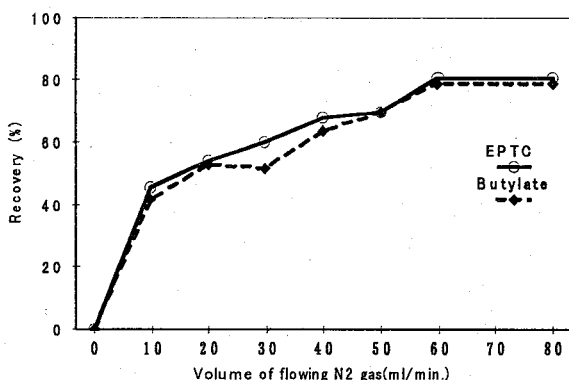


Fig. 4. Relationship between volume of flowing N<sub>2</sub> gas and recovery of EPTC and butylate.

To 5g of brown rice,  $5.0 \mu\text{g}$  of EPTC and butylate were added.

### 4 蒸留時間の検討

玄米とばれいしょ各 5g に EPTC, ブチレート各  $5 \mu\text{g}$  を添加し, 食塩 1g を加え, 60ml/分の流速で窒素ガスを通気しながら, 沸騰水浴中で蒸留時間を 10 ~ 60 分間に設定し, 農産物ごとに各農薬の回収率の変化を調査した。

結果を Fig. 5, 6 に示した。

EPTC は玄米とばれいしょで, 蒸留開始後 10 分では回収速度に差がみられたが, 20 分で両者ともほとんど回収され, 40 分以後は回収率は増加しなかった。40 分での回収率は玄米で 87%, ばれいしょで 92% であった。

ブチレートも EPTC と同様に 20 分までにほとんど回収され, 40 分以後は回収率は増加しなかった。40 分での回収率は玄米で 77%, ばれいしょで 88% であり, ともに EPTC よりも回収率は低かった。

この結果より, 蒸留時間は 40 分間とした。

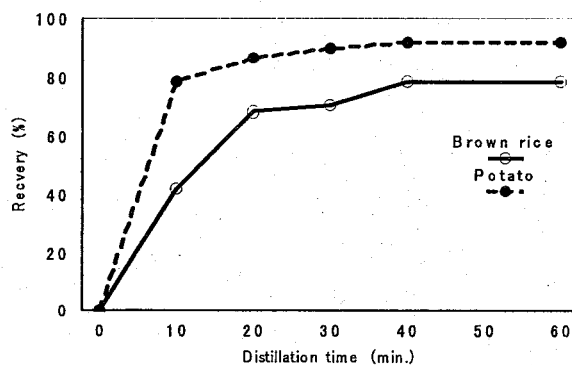


Fig. 5. Relationship between distillation time and recovery of EPTC.

To 5g of brown rice,  $5.0 \mu\text{g}$  of EPTC was added.

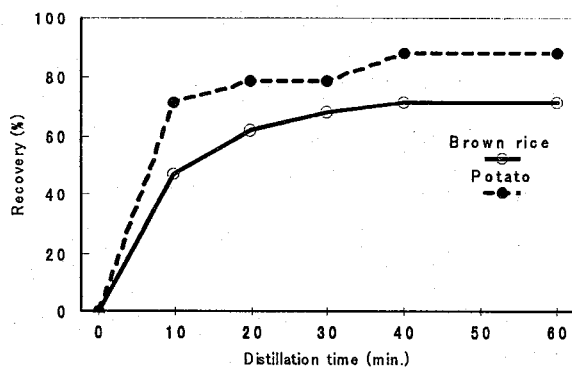


Fig. 6. Relationship between distillation time and recovery of butylate.

To 5g of brown rice,  $5.0 \mu\text{g}$  of butylate was added.

### 5 濃度別の回収率と相対標準偏差

Table 1 に玄米 5g に EPTC, ブチレート各 5.0, 0.5, 0.15  $\mu\text{g}$  を添加したときの回収率と相対標準偏差 (RSD) を示した。

Table 1 Recoveries of EPTC and Butylate added to Brown rice (n=3)

Pesticide	Volume ( $\mu\text{g}$ )	Recovery (%)	
		Mean	RSD
EPTC	5.0	87	7.7
	0.5	82	6.0
	0.15	79	8.3
Butylate	5.0	77	7.0
	0.5	79	7.2
	0.15	78	8.3

\*To 5g of brown rice, 5.0, 0.5, 0.15  $\mu\text{g}$  of EPTC and butylate were added.

EPTC は添加量の減少とともに回収率は減少したが, ブチレートは 0.15 ~ 5.0  $\mu\text{g}$  で回収率に大きな違いはみられなかった。RSD は EPTC, ブチレートともにいずれ

の濃度でも 8.3%以下であり、大きなばらつきはみられなかった。したがって本法では EPTC, ブチレートともに 0.03ppm でも十分に測定可能であると判断された。

6 種々の農産物での妨害ピークの有無と回収率

13種類の農産物5gにEPTC, ブチレート各0.5 μgを添加して、妨害ピークの有無と回収率を確認した。

回収率をTable 2に示した。

また, Fig. 7~10にEPTC, ブチレートの0.05ppm標準液とEPTC, ブチレート各0.5 μgを添加した, たまねぎ, 玄米, レモンのGC-NPDのチャートを示した。

回収率はEPTCが74~94%, ブチレートが58~86%であった。いずれの農産物でもEPTCの方がブチレートよりも回収率が高かった。また, GCチャート上に測定を妨害するようなピークはみられなかった。

Table 2. Recoveries of EPTC and Butylate add to Agricultural Products

Agricultural Products*	Recovery (%)	
	EPTC	Butylate
Radish	85	58
Spinach	90	62
Potato	88	86
Green leaf lettuce	94	83
Onion	90	81
Chinese cabbage	97	76
Soybe	78	60
Brown rice	87	79
Brown wheat	88	80
Corn	81	79
Lemon	85	75
Strawberry	80	78
Apple	83	82

\*To 5g of agricultural products, 0.1 μg EPTC and butylate were added.

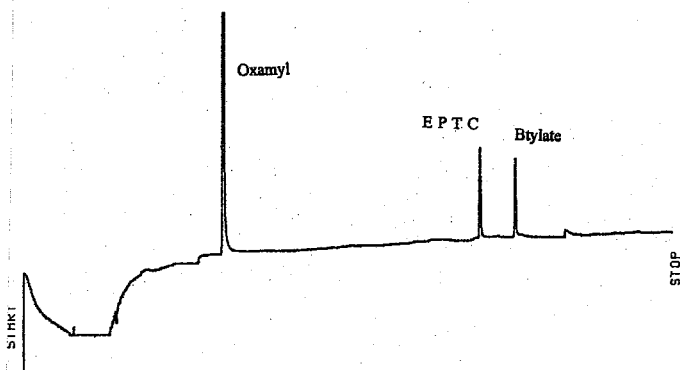


Fig.7. Gas chromatogram of standard EPTC and butylate (0.05ppm)

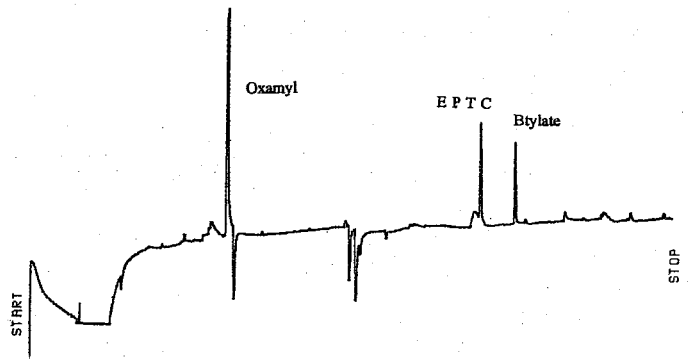


Fig.8. Gas chromatogram of EPTC and butylate (0.5 μg) added to a onion (5g)

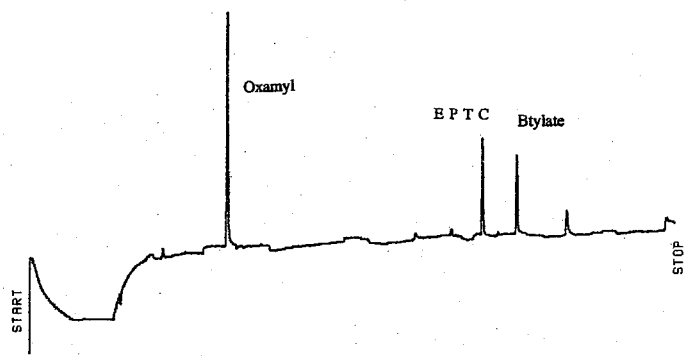


Fig.9. Gas chromatogram of EPTC and butylate (0.5 μg) added to a brown rice (5g)

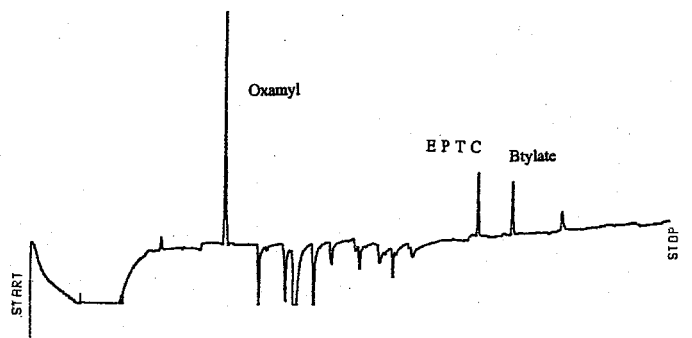


Fig.10. Gas chromatogram of EPTC and butylate (0.5 μg) added to a lemon (5g)

IV まとめ

今回, 7次改正により残留基準が設定された 23 農薬の内, EPTC, ブチレートは揮発性が高く, 溶媒による液液抽出では取扱が困難である。そこで, その揮発性に注目し, 両者を通気蒸留法でヘキサンに捕集することを試みたところ, 60ml/分の通気量で40分間沸騰水浴中で蒸留することにより0.03~1.0ppmの範囲で良好に回収することができた。本法は捕集液のヘキサンを試料と接触

させないため、GC測定時に試料成分に由来する妨害をほとんど受けない。このため抽出、精製等の前処理操作を省略することができ、簡便かつ迅速に測定することが可能である。したがって、他の揮発性の高い農薬の迅速分析法としても有効であろうと考えている。

#### 文 献

- 1) 平成9年厚生省告示第179号
- 2) K.Fodor-Csorba:J.chromatography,624,353 ~ 367(1992)
- 3) J. S. Warner, T.M..Enger, P.J.Mondron:PBReports, Environmental Monitoring and support L Lab.Cincinnati,OH, 1 ~ 21(1985)
- 4) 岩崎ゆかり, 原崎孝子, 鶴淳嗣, 久野伯英, 池田嘉宏:食衛誌, 38, 347 ~ 350 (1997)
- 5) 日本薬学会編:衛生試験法・注解, 475, (1990)金原出版