

# フルジオキシニル, ウニコナゾール P, クレソキシムメチル, ジフルフェニカン, ヘキサコナゾール, ペンコナゾール及びモリネートの迅速分析法への適応性の検討

小林英樹<sup>1</sup>・江頭 勝<sup>1</sup>・西田政司<sup>1</sup>

## Application for Rapid and Simultaneous Detamination Method on the Analysis of Fludioxonil, Uniconazole P, Kresoxim-methyl, Diflufenican, Hexaconazole, Penconazole and Molinate

Hideki KOBAYASHI, Masaru EGASHIRA and Seiji NISHIDA

### 要 旨

第9次農薬残留基準の改正で新たに基準が設けられた20農薬のうち6農薬及び第8次改正農薬のフルジオキシニルについて、当研究所で開発した迅速分析法への適応性を検討した。

検討対象とした小麦、大豆20gに各農薬5 $\mu$ gを添加したときの回収率はモリネート以外の6農薬は小麦では90～97%、大豆では75～95%と良好に回収され、迅速分析法で検査可能であることが確認できた。

しかしモリネートは揮発性が高く、通常の濃縮操作を行うときに揮散してしまうため、回収率は小麦では20%、大豆では14%と低く、相対標準偏差(RSD)もそれぞれ56%、45%と大きくばらつき、モリネートは迅速分析法には適してないと判断された。

**Key Words** : フルジオキシニル Fludioxonil, ウニコナゾール P Uniconazole P, クレソキシムメチル Kresoxim-methyl, ジフルフェニカン Diflufenican, ヘキサコナゾール Hexaconazole, ペンコナゾール Penconazole, モリネート Molinate

### I はじめに

平成11年11月22日付厚生省告示第237号で第9次農薬残留基準の改正が行われ、新たに20農薬に基準が設けられた<sup>1)</sup>。当研究所では独自に農薬の迅速分析法を開発し<sup>2)</sup>、穀類、豆類について101項目の農薬をNPD, FPD, ECD-GCを使って迅速に分析しているが、今回は第8次改正農薬のフルジオキシニル<sup>3)</sup>及び第9次改正農薬のウニコナゾール P, クレソキシムメチル, ジフルフェニカン, ヘキサコナゾール, ペンコナゾール, モリネートについて NPD-GC を使った迅速分析法に適応できるか検討した。

### II 方法

#### 1 試薬

・標準試薬：ウニコナゾール P は和光純薬工業(株)

製、フルジオキシニル, クレソキシムメチル, ジフルフェニカン, ヘキサコナゾール, ペンコナゾール, モリネートは関東化学(株)製を使用した。

・有機溶媒：アセトニトリル, アセトン, ヘキサン, ジエチルエーテル, シクロヘキサン；市販の残留農薬用試薬(300)を使用した。

・その他の試薬：市販特級を使用した。

・農薬標準原液：農薬20 $\mu$ gを精秤し、アセトンで20mlに定容した。

・農薬混合標準液：各農薬標準原液0.5mlをとり、アセトンで10mlに定容した。

・5%含水フロリジル：Floridin Co.製 Floridil 100～200mesh Lot No.EPR7556を650℃で12時間加熱後、5%(w/w)となるように蒸留水を加え、室温で48時間以上放置後使用した。

・フロリジルカラム：内径10mm, 長さ150mmのガラス製カラムに5%含水フロリジル3gをエーテル-ヘキサン(6:94)で充填し、エーテル-ヘキサン(6:94)20mlで調整した。

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課

## 2 機器及び運転条件

### 1) ガスクロマトグラフ

ヒューレット・パッカード社製, HP-GC5890A シリーズ II NPD

カラム: RESTEK R<sub>TX</sub>-5 (i.d.0.53mm × 30m, 1.0 μm),  
注入口温度: 250 °C,

検出器温度: 260 °C,

カラム温度: 100 °C (2min.) → 10 °C/min. → 260 °C

キャリアーガス流量: He 7ml/min.,

GC 負荷量: 3 μl,

注入方法: スプリットレス

### 2) GPCシステム

ポンプ: ウォーターズ社製, Model 501,

注入口: REHEODYNE 社製, 3725i-038,

カラム: SHODEX CLN-Pac EV-2000AC+EV-G AC,

フラクションコレクター: ADVANTEC SF-3120

分取条件

試料注入量: 5ml,

流量: 4.0ml/min.,

分画容量: 25ml,

分取本数: 4本,

待機時間: 16分30秒

## 3 検査方法

試料 20g に食塩 10g, アセトニトリル 50ml を加えホモジナイズし, 遠心分離後アセトニトリル層を分取, 残渣に再びアセトニトリル 50ml を加え抽出を行い, 遠心分離後アセトニトリル層を併せて無水硫酸ナトリウムカラムを通して脱水後, 40 °C 以下で濃縮し, 窒素ガスを通じて乾固した。

これにアセトン-シクロヘキサン(1:4)を加え10mlに定容した後, 0.45 μmカートリッジフィルターでろ過し, 5mlをGPCに負荷した。

GPC 溶出液の 60 ~ 135ml の画分を分取し, 40 °C 以下で濃縮し, 窒素ガスを通じて乾固し, これをジエチルエーテル-ヘキサン(6:94)2.5ml で溶解した。

その2mlをジエチルエーテル-ヘキサン(6:94)で調整した5%含水フロリジルカラムを通し, ジエチルエーテル-ヘキサン(6:94)画分20ml, ジエチルエーテル-ヘキサン(15:85)画分30ml, アセトン-ヘキサン(8:92)画分30ml, アセトン-ヘキサン(50:50)画分30mlに分画し, 各画分を40 °C 以下で濃縮し, 窒素ガスを通じて乾固した。

これを 1ppm トリアジメホン-アセトン溶液 2ml に溶解し, GC 用試験液とした。

## III 結果と考察

### 1 GPC分取画分

アセトン-シクロヘキサン(1:4)での7農薬のGPCからの溶出状況を求めた, 表1に結果を示す。

表1 7農薬のGPCからの溶出状況

農薬名	40~60ml	60~80ml	80~100ml	100~120ml
モリネート			100	
ベンコナゾール		29	71	
ヘキサコナゾール		90	10	
ウニコナゾールP		94	6	
クレソキシムメチル			94	6
フルジオキシニル		57	43	
ジフルフェニカン		67	33	

7 農薬は全て 60 ~ 120ml の画分で溶出し, 迅速分析法の分取画分(60 ~ 135ml)の画分中に入っていた。

### 2 農産物からの回収

小麦と大豆 20g に各農薬混合標準液 50ppm を 0.1ml 添加し, 本法に従って回収率と RSD を求めた。

結果を表 2, 3 に示す。

また図 1, 2 に小麦, 大豆 20g に各農薬 5 μg を添加したときの第2~第4画分, 及び 1ppm 農薬混合標準液の GC クロマトグラムを示す。

モリネートは第2画分で検出されたが回収率は小麦で 20%, 大豆で 14%であり, RSD も各 56%, 45%と大きくばらついた。これはモリネートは揮発性が高いため, 濃縮時に揮散したものと考えられる。モリネートで高回収率を得るには濃縮方法を工夫する必要があるため, モリネートは本迅速分析法には適していないと判断された。

ベンコナゾール, ヘキサコナゾールは第4画分で検出され, 両者とも回収率は小麦で 95%以上, 大豆で 84%以上であり, RSD も 10%以下であった。

ウニコナゾールPは第3, 第4画分に検出されたが, 主要溶出画分は第4画分であった。回収率は小麦 94%, 大豆 88%で RSD は何れも 5%以下であった。

クレソキシムメチルは第2画分で検出され, 回収率は小麦で 90%, 大豆で 95%で RSD は 10%以下であった。

フルジオキシニルは第3, 第4画分に検出されたが, 主要溶出画分は第3画分であった。回収率は小麦 92%, 大豆 75%で RSD は何れも 5%以下であった。

ジフルフェニカンは第2, 第3画分に検出され, 両画分にはほぼ均等に検出された。回収率は小麦 93%, 大豆 92%で RSD は何れも 5%以下であった。

したがって、ペンコナゾール、ヘキサコナゾール、ウニコナゾールP、クレソキシムメチル、フルジオキシニル、ジフルフェニカンの6農薬は本迅速分析法で検出するのに適合していると判断された。

表2 小麦20gに各農薬5 $\mu$ gを添加したときの回収率とRSD(n=4)

農薬名	R. T.	画分	回収率 (%)	RSD (%)
エリネート	8.21	2	20	56
ペンコナゾール	14.05	4	97	1.8
ヘキサコナゾール	14.81	4	95	4.0
ウニコナゾール P	15.20	3	7	
		4	87	
		計	94	3.6
クレソキシムメチル	15.47	2	90	5.7
フルジオキシニル	15.80	3	85	
		4	7	
		計	92	1.6
ジフルフェニカン	16.86	2	38	
		3	55	
		計	93	3.1

表3 大豆20gに各農薬5 $\mu$ gを添加したときの回収率とRSD(n=4)

農薬名	R. T.	画分	回収率 (%)	RSD (%)
エリネート	8.21	2	14	45
ペンコナゾール	14.05	4	84	7.3
ヘキサコナゾール	14.81	4	85	3.0
ウニコナゾール P	15.20	3	8	
		4	80	
		計	88	4.8
クレソキシムメチル	15.47	2	95	4.1
フルジオキシニル	15.80	3	68	
		4	7	
		計	75	3.5
ジフルフェニカン	16.86	2	42	
		3	50	
		計	92	2.3

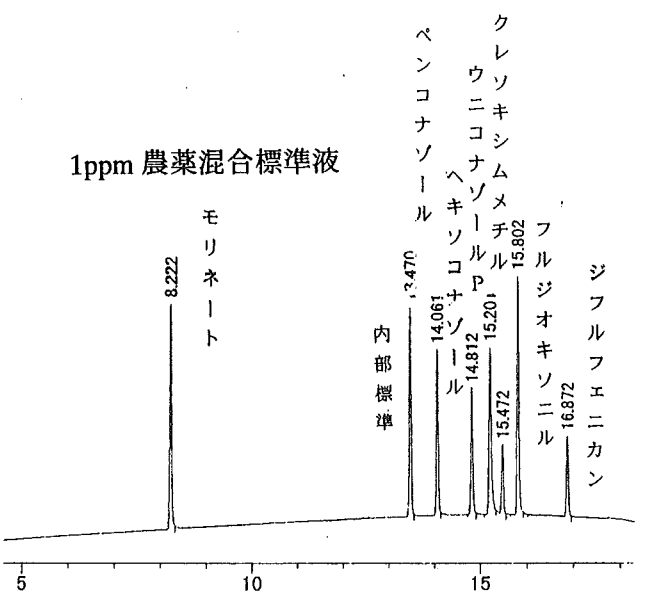
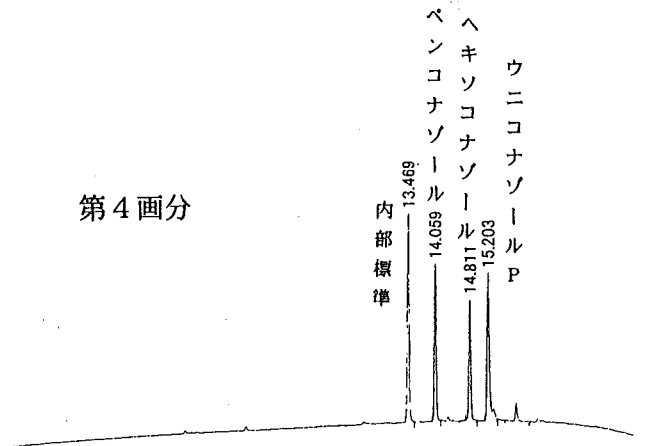
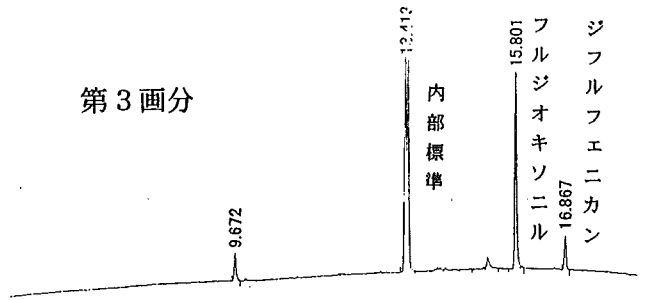
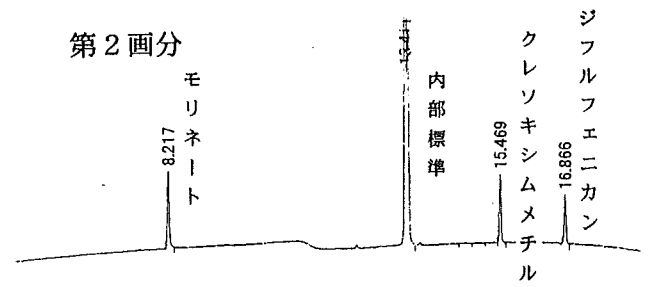


図1 1ppm農薬混合標準液と小麦20gに各農薬5 $\mu$ gを添加したときの第2～第4画分のGCクロマトグラム

IV ま と め

今回 GC-NPD で迅速分析法への適合性を検討した 7 農薬は厚生省告示の検査法では 6 通りの異なる方法で検査することになっている<sup>4)</sup>。

しかし地方衛生研究所の定常業務の中で農薬の検査を行っていくうえで告示法のように個別の方法で検査するのは不可能であり、できるだけ多くの農薬を一斉に抽出、精製し、検出する迅速分析法の開発が望まれるところである。

当研究所でもこの考え方に基づいて迅速分析法の開発に取り組んでおり、平成 11 年度は残留基準が設けられている 179 農薬のうち、101 農薬について一斉に抽出、精製を行い、ECD で 26 農薬、FPD で 32 農薬、NPD で 43 農薬を検査している。

今回の検討で新たに 6 農薬が本迅速分析法に適合することが確認され、107 農薬の迅速分析が可能になった。

今後も迅速分析法に適合する農薬の範囲を広げて、業務の効率化を図っていきたいと考えている。

文 献

- 1) 厚生省告示第 237 号, (1999)
- 2) 小林英樹: 福岡市保健環境研究所報, 24, 124 ~ 127, (1999)
- 3) 厚生省告示第 245 号, (1998)
- 4) 厚生省生活衛生局食品化学課 編: 第 8 回食品残留農薬分析法講習会講義資料, 食衛誌, (1999)

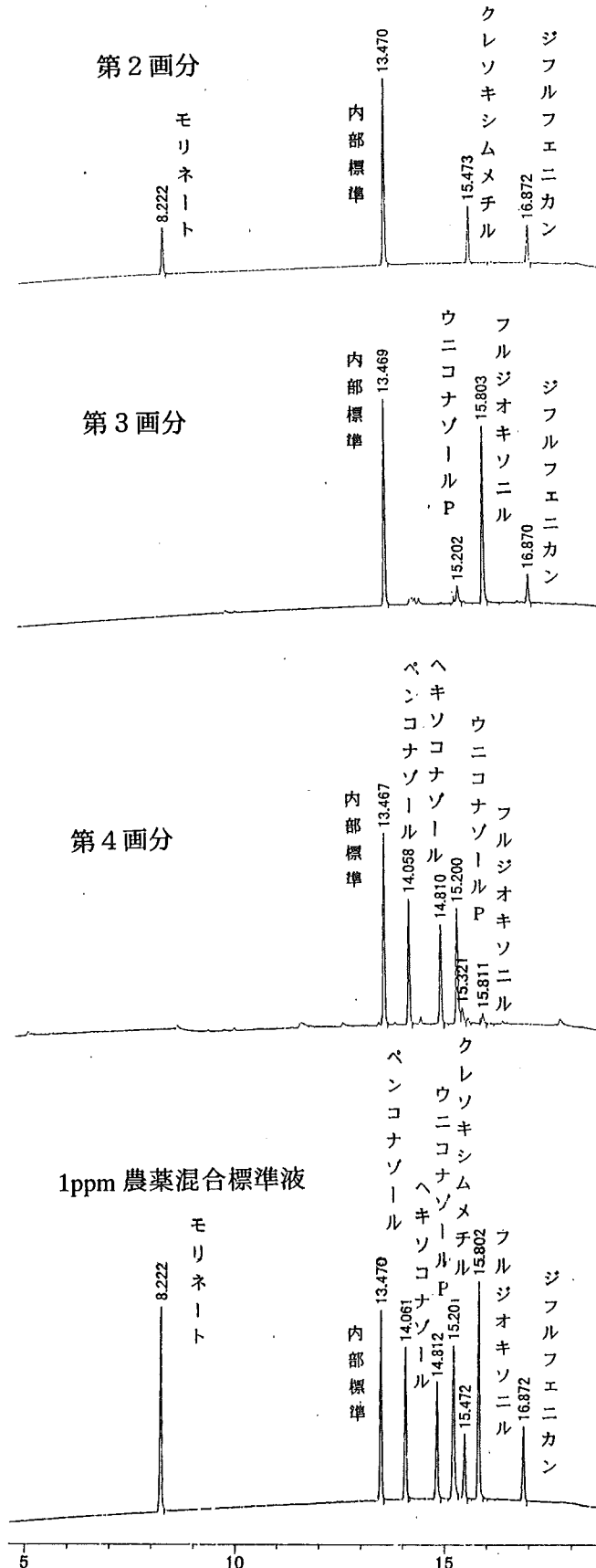


図2 1ppm農薬混合標準液と大豆20gに各農薬5μgを添加したときの第2~第4画分のGCクロマトグラム