

アクリナトリン, ビフェントリン, ビフェノックス 及びホルペットの迅速分析法への適応性の検討

江頭 勝¹・小林英樹¹・西田政司¹

Application for Rapid and Simultaneous Detamination Method on the Analysis of Acrinathrin, Bifenthrin, Bifenox and Folpet

Masaru EGASHIRA, Hideki KOBAYASHI and Seiji NISHIDA

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農薬のうちビフェノックス, ホルペットと第7次改正で基準が設けられたアクリナトリン, 第8次改正で基準が設けられたビフェントリンの4農薬について, 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 1 μg (ビフェノックスは 0.3 μg) を添加したときの回収率はビフェントリンは小麦では 92%, 大豆では 86% と良好に回収され, 相対標準偏差 (RSD) は 7.0% 以下で迅速分析法で検査可能であることが確認できた。

ホルペットの回収率は中性で抽出したため小麦 49%, 大豆 29% であった。

アクリナトリンは約半分が迅速分析法の GPC 採取画分より速い画分に溶出するため, 回収率は小麦 36%, 大豆 45% と低かった。

ビフェノックスは標準液では分離カラムへ吸着が起こるため, 見かけ上の回収率が高くなるため, 回収率は小麦では 133%, 大豆では 136% と回収率が 100% を超えた。

ビフェノックスは標準液がカラムに吸着されるため定量値に注意が必要であるがビフェントリンとともに迅速分析法で検査可能であり, ホルペット, アクリナトリンは迅速分析法には適してないと判断された。

Key Words : アクリナトリン Acrinathrin, ビフェントリン Bifenthrin, ビフェノックス Bifenox, ホルペット Folpet

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¹⁾。

当研究所では独自に農薬の迅速分析法を開発し²⁾, 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 7 次改正農薬³⁾ のアクリナトリン, 第 8 次改正農薬⁴⁾ のビフェントリン及び第 9 次改正農薬のうちビフェノックス, ホルペットの 4 農薬について ECD-GC を使った迅速分析法への適応性を検討したので結果を報告する。

II 方法

1 試薬

・標準試薬: ビフェノックスは和光純薬工業(株)製, アクリナトリン, ビフェントリン, ホルペットは関東化学(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 μg 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 0.1ml (ビフェノックスは 0.03ml) をとり, アセトンで 10ml に定容した。

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課

・5%含水フロリジル：Floridin Co.製 Floridil 60 ~ 100mesh 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。

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 ECD

カラム：RESTEK R_{TX}-50 (i.d.0.25mm × 30m, 0.1 μm)

注入口温度：230℃

検出器温度：300℃

カラム温度：100℃ (1.5min.) → 20℃/min. → 170℃ → 7℃/min. → 280℃ (min.)

キャリアーガス流量：He 40cm/sec. (100℃)

GC 負荷量：1 μl

注入方法：スプリットレス

2) GPCシステム

ポンプ：ウォータース社製, 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℃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℃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)5ml で溶解した。

その 4ml 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に通し、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℃以下で濃縮し、窒素ガスを通じて乾固した。

これを 0.045ppm ジクロフルアニド/アセトン溶液 2ml に溶解し、GC 用試験液とした。

また、内部標準物質のジクロフルアニドのピーク面積で各農薬のピーク面積を補正して定量した。

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 4 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 4農薬のGPCからの溶出状況

農薬名	溶出画分 (ml)					
	40~60	60~80	80~100	100~120	120~140	140~160
ホルベット				79	21	
ピフェントリン		100				
アクリナトリン	21	79				
ピフェノックス				100		

4 農薬のうちホルベットが 100 ~ 140ml, ピフェントリンが 60 ~ 80ml, ピフェノックスが 100 ~ 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が、アクリナトリンは 40 ~ 60ml の画分で 21%, 60 ~ 80ml の画分で 79%が溶出し、迅速分析法の分取画分から 21%がはずれていた。しかし当研究所では一斉分析法はスクリーニング検査として使用しているのであるから、アクリナトリンの主要溶出画分は回収できるので問題ないと判断した。

2 農産物からの回収

小麦と大豆 20g に各農薬混合標準液 10ppm 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 0.1ppm 農薬混合標準液と小麦, 大豆 20g に各農薬 1.0 μg を添加したときの第 1 ~ 第 2 画分の GC クロマトグラムを示す。

ピフェントリンは第 1 画分で検出され、回収率は小麦が 92%, 大豆 86%であり、RSD も各 3.9%, 7.0%とばらつきは小さく、迅速分析で検査するのに適していると判断された。

表2 小麦20gに各農薬1.0 μ g(ピフェノックスは0.3 μ g)を添加したときの回収率とRSD(n=3)

農薬名	R. T.	画分	回収率 (%)	RSD (%)
ホルベット	13.89	2	49	23
ピフェントリン	15.92	1	92	3.9
アクリナトリン	16.99	1	3	
		2	33	
		計	36	4.8
ピフェノックス	18.16	2	133	2.2

表3 大豆20gに各農薬1.0 μ g(ピフェノックスは0.3 μ g)を添加したときの回収率とRSD(n=3)

農薬名	R. T.	画分	回収率 (%)	RSD (%)
ホルベット	13.89	2	29	8.0
ピフェントリン	15.92	1	86	7.0
アクリナトリン	16.97	1	2	
		2	43	
		計	45	2.6
ピフェノックス	18.15	2	136	2.4

ホルベットは第2画分で検出され、その回収率は小麦49%、大豆29%、RSDはそれぞれ23%、8.0%であった。これは酸性下で抽出を行わなかったため、抽出時に分解したものと考えられた。そこで小麦にりん酸を2%となるように加えて抽出したところ回収率は94%に上昇した。

アクリナトリンは第1, 2画分に検出されたが、主要溶出画分は第2画分であった。回収率は小麦36%、大豆45%でRSDはそれぞれ4.8%、2.6%であった。

回収率が低かった原因はアクリナトリンがGPCの溶出画分60~135mlに入らなかったためと考えられた。そこでGPCの50~60ml画分を測定したところ、小麦では50%、大豆では39%がこの画分で検出され、60~135ml画分と併せると小麦が86%、大豆が84%となった。即ち、試料液中のアクリナトリンはGPCで溶出する際にマトリックスの影響を受けて、表1に示した標準液の場合よりも速く溶出することがわかった。

ピフェノックスは第2画分で検出され、回収率は小麦が133%、大豆136%と回収率が100%を越えたが、RSDは各2.2%、2.4%でばらつきは小さかった。

そこでピフェノックス10ppm溶液0.1mlを小麦の対照の第2画分0.9mlとヘキサン-アセトン(92:8)溶液0.9mlに加え比較したところ、小麦の対照の第2画分が

ヘキサン-アセトン(92:8)溶液の1.51倍となった。したがってピフェノックスの回収率が100%を越したのは、試料中ではマトリックスの影響を受け、カラムへの吸着が少なかったのに対し、標準液ではカラムへの吸着が大きかったためであり、カラムへの吸着を考慮するとピフェノックスの回収は小麦では88%、大豆では90%となった。

したがって今回、迅速分析法への適応を検討した4農薬のうち、ピフェノックスは標準液ではカラムに吸着が起こることに注意が必要であるもののピフェントリンとピフェノックスは迅速分析法に適応するが、ホルベット、アクリナトリンは迅速分析法には適合しないと判断された。

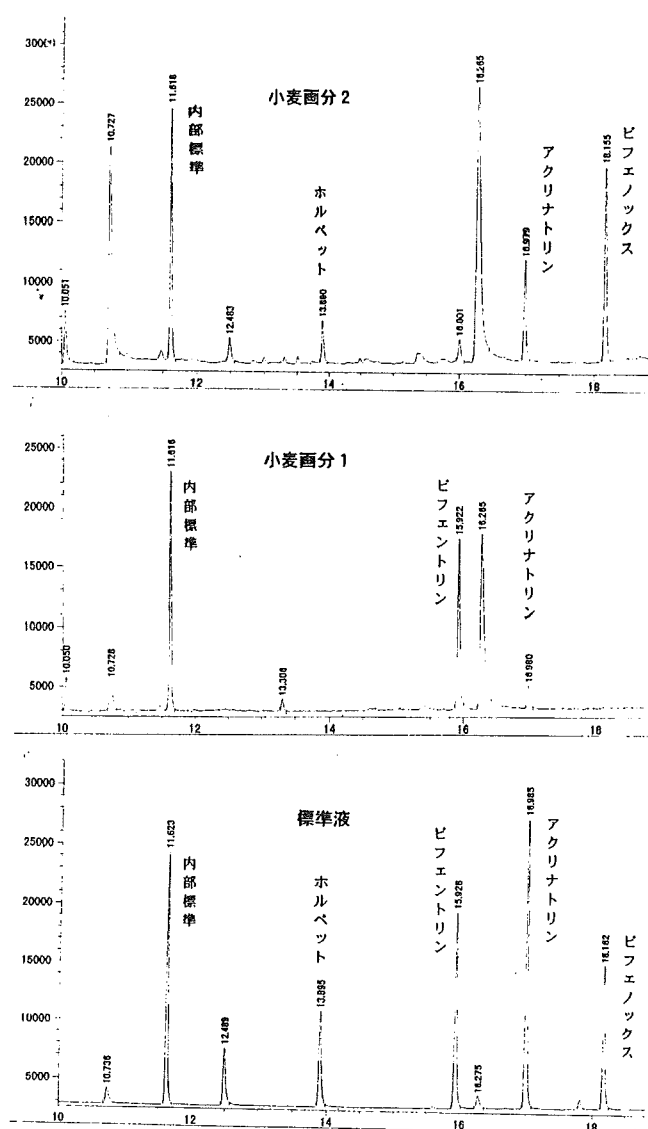


図1 1ppm農薬混合標準液(ピフェノックスは0.3ppm)と小麦20gに各農薬1.0 μ gを添加したときの第1~第2画分のGCクロマトグラム

IV ま と め

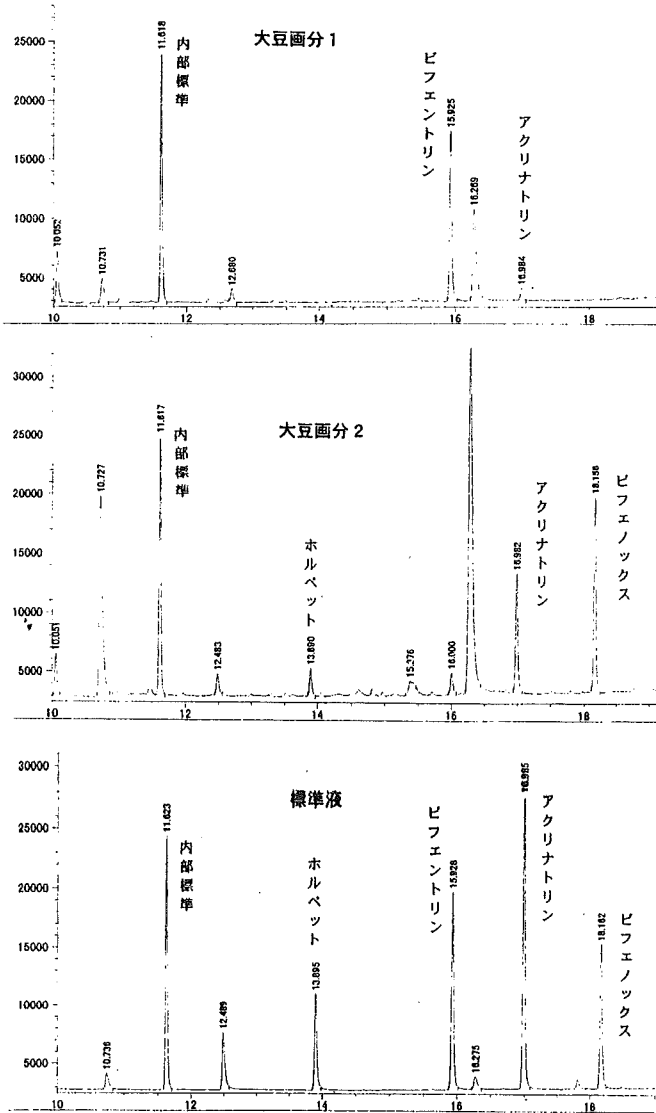


図2 1ppm農薬混合標準液(ピフェノックスは0.3ppm)と大豆20gに各農薬5μgを添加したときの第1～第2画分のGCクロマトグラム

第7次改正農薬のアクリナトリン, 第8次改正農薬のピフェントリン及び第9次の農薬の残留基準の改正で新たに基準が設けられたピフェノックス, ホルベットの4農薬について GC-ECD を使った迅速分析法への適合性を検討した。

4 農薬は厚生省告示の検査法ではそれぞれ異なる4方法で検査することになっている⁵⁾。

今回の検討で迅速分析法に適合したのはピフェノックスとピフェントリンで, ホルベットは抽出時の pH の相違, アクリナトリンは GPC の溶出画分の相違により迅速分析法には適さなかった。

当研究所では平成 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ピフェノックスとピフェントリンが本迅速分析法に適合することが確認され, 別報で報じた窒素系の 6 農薬と併せて 109 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 179 号, (1997)
- 4) 厚生省告示第 245 号, (1998)
- 5) 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, (1999)