

モリネート分析における 通気蒸留ーガスクロマトグラフ法への適応性の検討

宮崎 悦子¹・西田 政司¹

Application for N₂ Gas Through Distillation-Gas Chromatograph on the Analysis of Molinate

Etsuko MIYAZAKI, Seiji NISHIDA

Summary

On the analysis of volatile pepticide molinate, N₂ gas through distillation-gas chromatograph was applied. 5 g of sample in a distillation flask was added 80 ml water and 5 g NaCl, and was incubated in boiling water for 100 min on flowing through N₂ gas at the rate of 600mL/min. Recoveries of molinate from rice spiked at the levels of 0.01 and 0.1 ppm were 80.8 and 82.4 % (RSD were 10 and 6.7 %). The limit of determination was 0.01 ppm in the sample.

Key Words : N₂ガス通気蒸留 N₂ gas through distillation, モリネート molinate,
カーバメイト Carbamate, NPD ガスクロマトグラフ NPD-GC

I はじめに

モリネートは第9次改正(平成12年4月1日施行)により、残留基準が設定されたカーバメイト系除草剤で、米にのみ残留基準が設けられている¹⁾。土壌処理剤としてイネ科雑草の防除に使用され、その作用機構はリボ核酸合成阻害である。また魚毒性はB類であるが、鯉などに慢性的な障害(貧血)を起こすので、使用地域が規制されている。沸点は202℃で農薬の中では揮発性が高い²⁾。

著者らは、モリネートと同様に揮発性が高い農薬EPTCやブチレート分析の際、一般的に二酸化イオウ分析の際に用いられる通気蒸留³⁾を利用した通気蒸留ーガスクロマトグラフ法、すなわち、通気蒸留の留分をヘキサンで捕集し定容後、ガスクロマトグラフで測定する分析法を開発し^{5) 6)}、農産物での検査をすでに実施している。今回はモリネートの通気蒸留法への適応性を検討したので結果を報告する。

II 実験方法

1. 試薬

モリネート : Dr. Ehrenstorfer GmbH 社製, 純度 96.5%.

ヘキサン, アセトン : 市販の残留農薬分析用.

トリアジメホン : Ardrich Chemical 社製, 純度 95%.

塩化ナトリウム : 市販の特級を使用した.

モリネート標準原液 : モリネート 50mg をアセトンに溶解し, 100mL に定容し, 500mg/L 標準原液とした.

2. 機器及び運転条件

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 (NPD-GC)

カラム : Rtx-5 (0.25mm i.d. × 30m, 膜厚 0.1 μm)

カラム温度 : 100℃ (3分) → 10℃/分 → 240℃

注入口温度 : 250℃, 検出器温度 : 260℃

注入量 : 3.0 μL

注入方法 : スプリット, パージオンタイム : 1.5分

3. 検査方法

粉碎した米 5g を 200mL ナシ型フラスコに採り, 塩化ナトリウム 5g, 蒸留水 80mL を加え, 通気蒸留装置にセットし, 50mL 容目盛付き試験管 (190mm × i.d.21mm) にヘキサン 40mL を入れて捕集液とした.

次に蒸留装置に 600mL/分の流速で窒素ガスを通気しながら, 試料を入れたナシ型フラスコを沸騰水浴中に入れ, 100分間蒸留した. 蒸留終了後, ヘキサン捕集液に内部標準物質としてトリアジメホン 1mg/L アセトン溶

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課 (現所属 衛生化学部門)

液 0.05mL を加え, 10mL に定容後, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, GC 用検液とした. NPD-GC には検液 3.0 μ L をスプリットレス注入した.

Ⅲ 実験結果

1. 蒸留時間の検討

粉碎した米 5g にモリネート 0.5 μ g を添加し, 蒸留水 80mL 及び塩化ナトリウム 5g を加え, 600mL/分の流速で窒素ガスを通気し, 沸騰水浴中で蒸留時間を 40 ~ 140 分間に設定し, モリネートの回収率の変化を調査した. 結果をに fig.1 に示した.

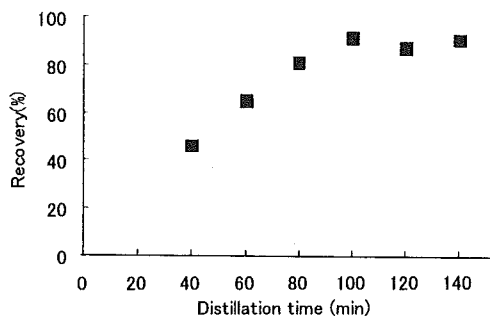


fig.1 Relationship between distillation time and recovery of Molinate

モリネートの回収率は蒸留開始後 40 分では約 50%だったが, 100 分まで増加し約 90% でほぼ一定となった. この結果より, 蒸留時間は 100 分間とした.

ここで, EPTC やブチレートの蒸留時間 40 分に比べ回収に時間を要したのは, モリネートの沸点がそれら 2 つの農薬より高いことに起因するものと推察した.

2. 濃度別の回収率と相対標準偏差

Table 1 に米 5g にモリネート各 0.5, 0.05 μ 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 Molinate Add to Rice (n=5)

Spike level* (ppm)	Recovery (%)	RSD (%)
0.1	80.8	6.7
0.01	82.4	10

* To 5g of rice, 0.5, 0.05 μ g of molinate was added.

モリネートの回収率は添加量による差がみられなかったが, 添加量 0.01ppm では RSD が 10% を超えることと

び SN 比が 3.5 であることから, 本法によるモリネートの定量下限を 0.01ppm とした.

また, fig.2 に示すように 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.

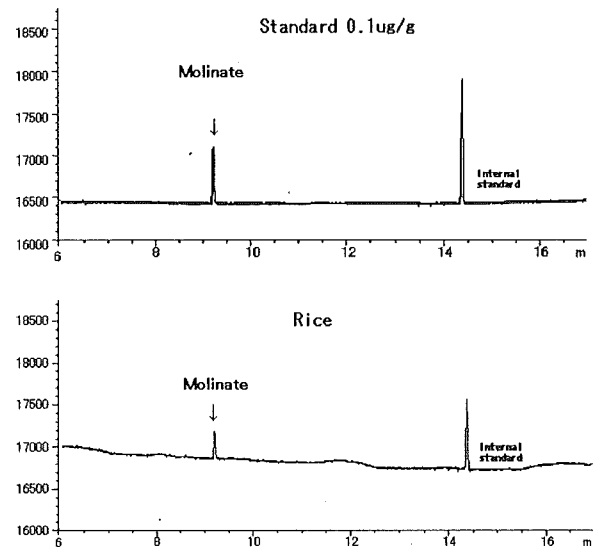


Fig.2 Gas chromatogram of molinate (0.5 μ g) added to a rice (5g)

Ⅳ まとめ

第 9 次改正農薬のモリネ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なため, 従来当所で実施している迅速一斉分析法には適さなかった⁷⁾. そこで, その揮発性に注目し, 当所で EPTC やブチレートの迅速検査法として行っている通気蒸留-ガスクロマトグラフ法の適用を試みた.

その結果, モリネートは EPTC, ブチレートに比べ沸点が高いため 100 分間沸騰水浴中で蒸留する必要があったが, 添加量 0.1 及び 0.01ppm のときの回収率が 81, 82% で, RSD が 6.7, 10% と良好な回収が得られたので, 通気蒸留-ガスクロマトグラフ法に適應することが確認できた.

文 献

- 1) 平成 11 年厚生省告示第 237 号(1999)
- 2) 農薬ハンドブック 1998 年版編集委員会編, 農薬ハンドブック, 371, (1998), 日本植物防疫協会
- 3) 井上哲男編集 最新農薬学 廣川書店
- 4) 日本薬学会編, 衛生試験法・注解 2000, 304 ~ 308, (1990), 金原出版
- 5) 阿部圭子ほか, 福岡市保健環境研究所報, 23, (1998)
- 6) 阿部圭子ほか, 食衛誌, 40, 3, J282 ~ J283, (1999)
- 7) 小林英樹ほか, 福岡市保健環境研究所報, 25, (2000)