

# 有機窒素系 9 農薬分析における迅速分析の適応性の検討

宮崎 悦子<sup>1</sup>・西田 政司<sup>1</sup>

## Application for Rapid Determination by NPD-GC on The Analysis of 9 Organonitrogen Pesticides

Etsuko MIYAZAKI and Seiji NISHIDA

### 要 旨

第 10 次農薬残留基準設定の 7 農薬と第 8 次及び第 9 次改正各 1 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。検討対象とした米、大豆各 20g に各農薬 1  $\mu$ g を添加したとき、シアナジンを除く 8 農薬では回収率が米では 68 ~ 91%、大豆では 53 ~ 86% 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。

**Key Words** : エトキサゾール Etoxazol, シアナジン Cyanazine, シプロジニル Cyprodinil, ジメテナミド Dimethenamid, ターバシル Terbacil, チフルザミド Thifluzamide, テトラコナゾール Tetrconazole, デスメディファム Dethmedipham, ブタクロール Butachol

### I はじめに

平成 13 年 2 月 26 日付厚生労働省告示第 56 号で新たに 15 農薬に基準が設定された<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 107 項目の農薬を NPD, FPD, ECD-GC を用いて分析している。そこで今回、第 10 次改正農薬であるエトキサゾール、シアナジン、シプロジニル、デスメディファム、テトラコナゾール、ブタクロールと第 8 次改正農薬であるジメテナミド<sup>3)</sup>及び第 9 次改正農薬のチフルザミド<sup>4)</sup>が、NPD-GC を用いた迅速分析法に適応できるかを検討した。

### II 実験方法

#### 1. 試薬

・標準試薬：エトキサゾール、チフルザミドは林純薬工業(株)社製、シプロジニル、ブタクロール、デスメディファムは Riedel-de Haen 社製、シアナジンはジーエル・サイエンス(株)社製、テトラコナゾールは Dr.Ehrenstirfer GmbH 製、ジメテナミド及びターバシルは和光純薬製を使用した。

・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 20mg を精秤後、アセトンで 20mL に定容し 1000mg/L 標準原液とした。
- ・農薬混合標準液：各農薬標準原液 0.5ml を採り、アセトンで 10mL に定容し、50mg/L 農薬混合標準液とした。
- ・5%含水フロリジル：Floridin Co.製 Floridil 100 ~ 200mesh Lot No.EPR7556 を 500 °C で 1 時間加熱後、130 °C で 1 時間放冷し、5%(w/v)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・パッカー社製、HP-GC5890 II (NPD-GC)

カラム：RESTEK Rtx-5 ( i.d.0.53mm × 30m,1.0mm)

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

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課(現所属 衛生化学部門)

GC 負荷量 : 3  $\mu$  L

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

オートインジェクター : ギルソン社製, Model 402

試料注入量 : 4 mL

フラクションコレクター : ADVANTEC SF-3120

分取条件

流量 : 4.0 mL/min

分画容量 : 23.5 mL

分取本数 : 5 本

待機時間 : 16 分

エバポレーター : Zymark 社製 Turbo Vap LV

### 3. 検査方法

試料 20g にアセトニトリル 100mL 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ガラスフィルター (GA200) で吸引ろ過後、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  $\mu$  m カートリッジフィルターでろ過し、4mL を GPC に負荷した。

GPC 溶出液の 64 ~ 181.5mL 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)5mL で溶解した。

その 3mL 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 (画分 I), ジエチルエーテル-ヘキサン(15:85)画分 30mL (画分 II), アセトン-ヘキサン(8:92)画分 30mL (画分 III), アセトン-ヘキサン(50:50)画分 30mL (画分 IV) 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 2ppm クロルプロファム-アセトン溶液 2.4mL に溶解し、GC 用試験液とした。

## III 実験結果

### 1. フロリジルカラムからの溶出状況

各農薬のフロリジルからの溶出状況を求めた。表 1 に示す。今回検討した農薬はは全て画分 II~IV に溶出した。よって、画分 I に溶出するクロルプロファムを内部標準農薬として使用することとした。

表 1 農薬のフロリジルからの溶出状況

農薬名	画分 I (%)	画分 II (%)	画分 III (%)	画分 IV (%)
エトキサゾール		46	54	
シアナジン			46	
シプロジニル			100	
ジメテナミド		54	46	
ターバーシル			61	39
テトラコナゾール				100
チフルザミド			69	31
デスメディファム				100
ブタクロール		36	64	

### 2. 農産物からの回収

米, 大豆に 9 農薬を添加し, 本法による回収実験を行った。図 1 に 0.1ppm 農薬混合標準液の GC クロマトグラムと米 20g に各農薬 1  $\mu$  g を添加したときの画分 II~IV の GC クロマトグラムを, 図 2 には対応するブランクを示した。同様に図 3 に大豆の GC クロマトグラムを, 図 4 には対応するブランクを示した。また結果を表 2, 3 にまとめた。

シプロジニルは画分 III, デスメディファム及びテトラコナゾールは画分 IV に溶出した。

エトキサゾール及びブタクロールは画分 II, III に溶出したが, 前者は両画分にほぼ均等に溶出し, 後者は画分 III が主要画分であった。

ジメテナミドは画分 III, IV にほぼ均等に溶出した。

シアナジンも画分 III, IV にほぼ均等に溶出したが妨害ピークと重なるためブランクを差し引く必要があった。

これらの結果より, シアナジンを除く 8 農薬は本法に適合しているものと判断した。シアナジンは定量下限を上回って検出された場合にカラムを換えたり, GC-MS を用いて定性する必要があるため, 本法には適さないことが明らかとなった。

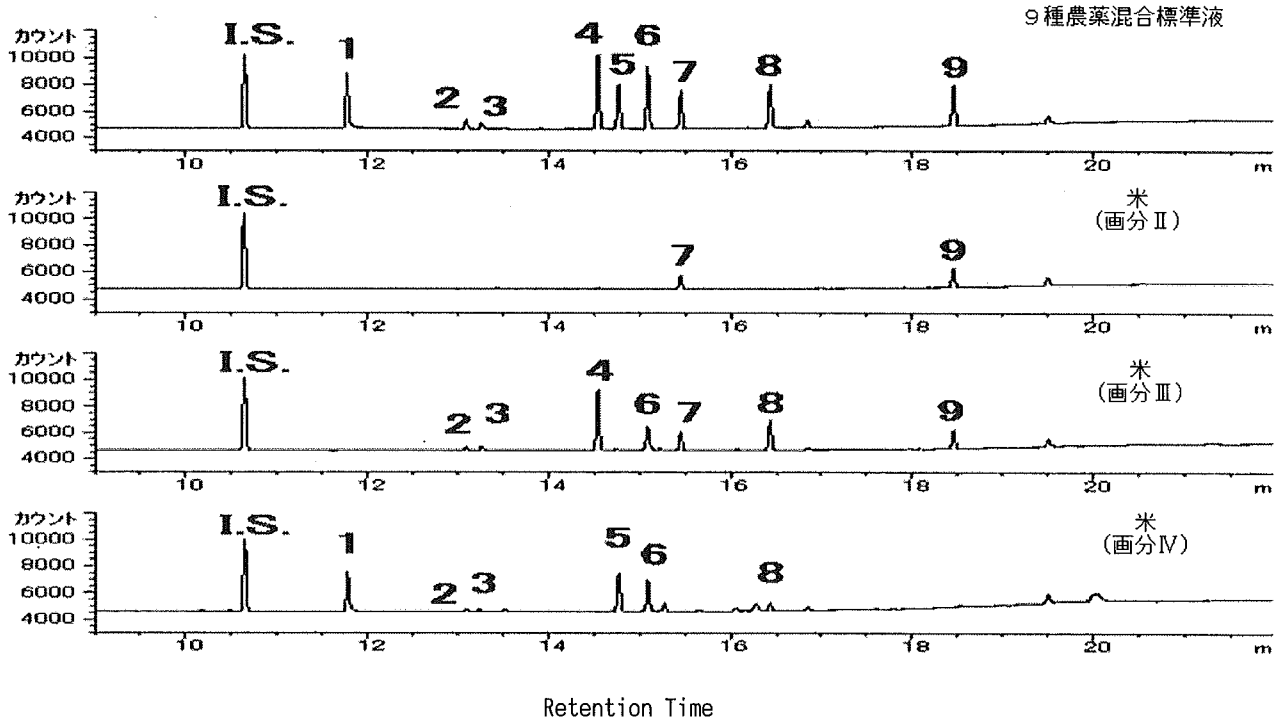


図1 0.1ppm農薬混合標準液のGCクロマトグラムと米20gに各農薬0.1 $\mu$ gを添加したときの画分Ⅱ～ⅣのGCクロマトグラム (I.S. : 内部標準, 1: デスメディファム, 2: ターバシル, 3: ジメテナミド, 4: シプロジニル, 5: テトラコナゾール, 6: シアナジン, 7: ブタクロール, 8: チフルザミド, 9: エトキサゾール)

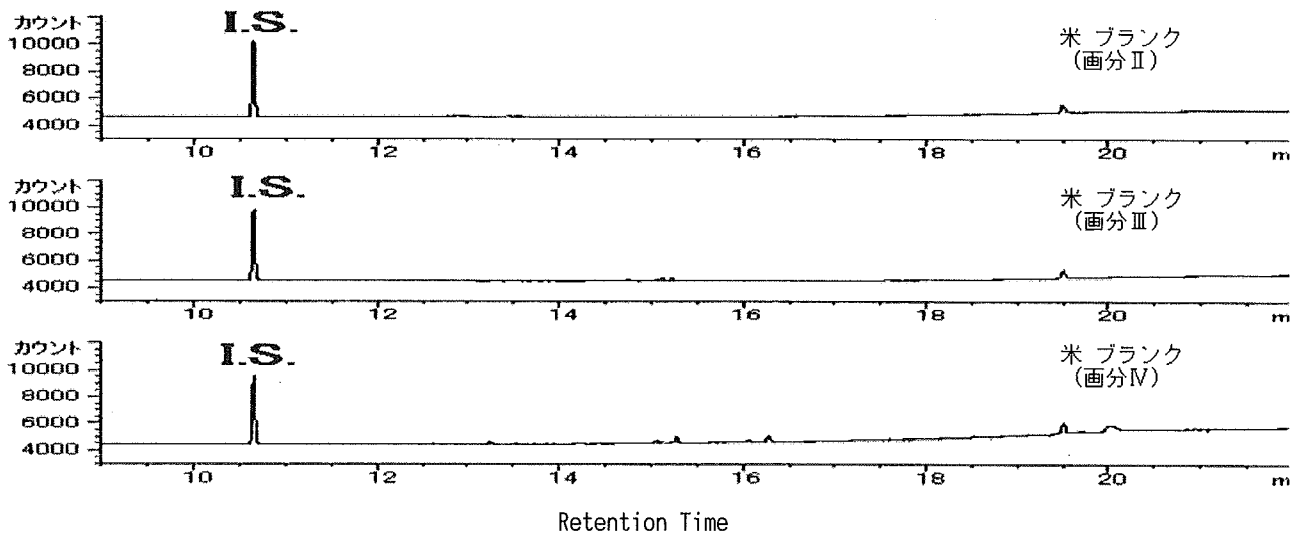


図2 米20g (ブランク) の画分Ⅱ～ⅣのGCクロマトグラム

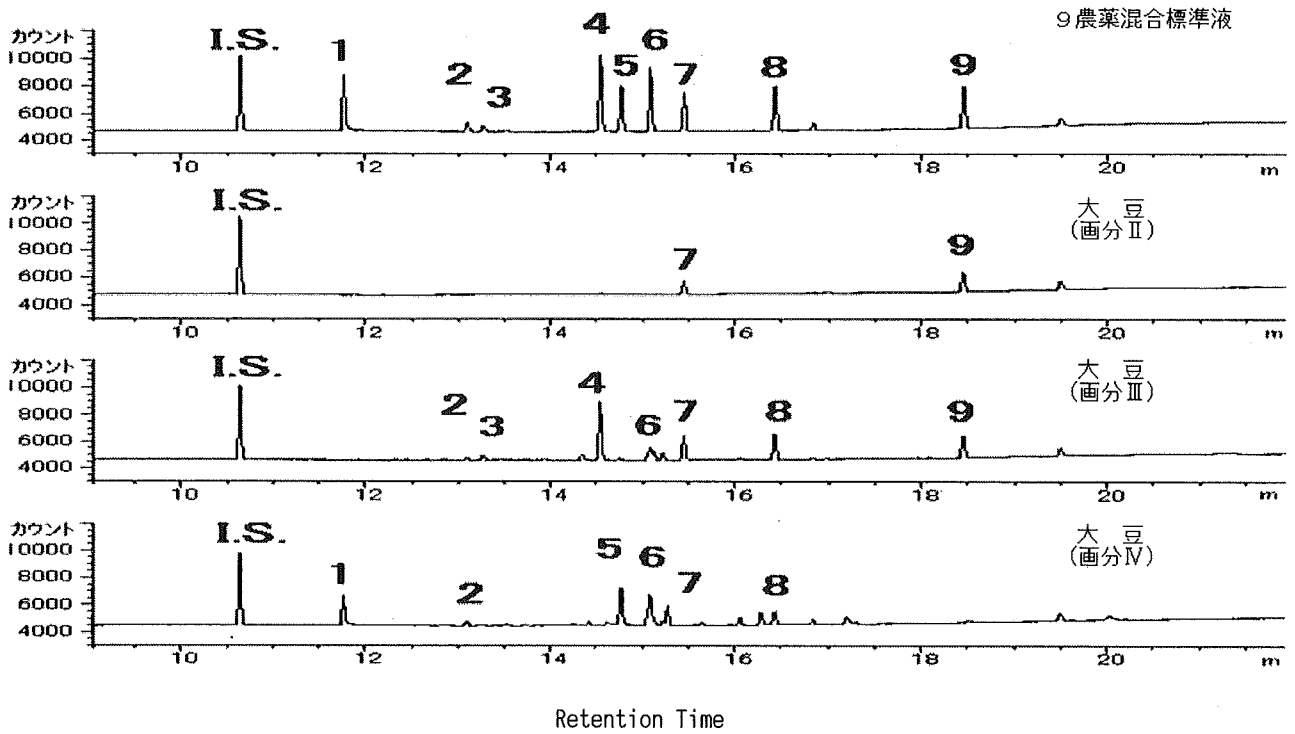


図3 0.1ppm農薬混合標準液のGCクロマトグラムと大豆20gに各農薬0.1 $\mu$ gを添加したときの画分II~IVのGCクロマトグラム (I.S. : 内部標準, 1: デスメディファム, 2: ターバシル, 3: ジメテナミド, 4: シプロジニル, 5: テトラコナゾール, 6: シアナジン, 7: ブタクロール, 8: チフルザミド, 9: エトキサゾール)

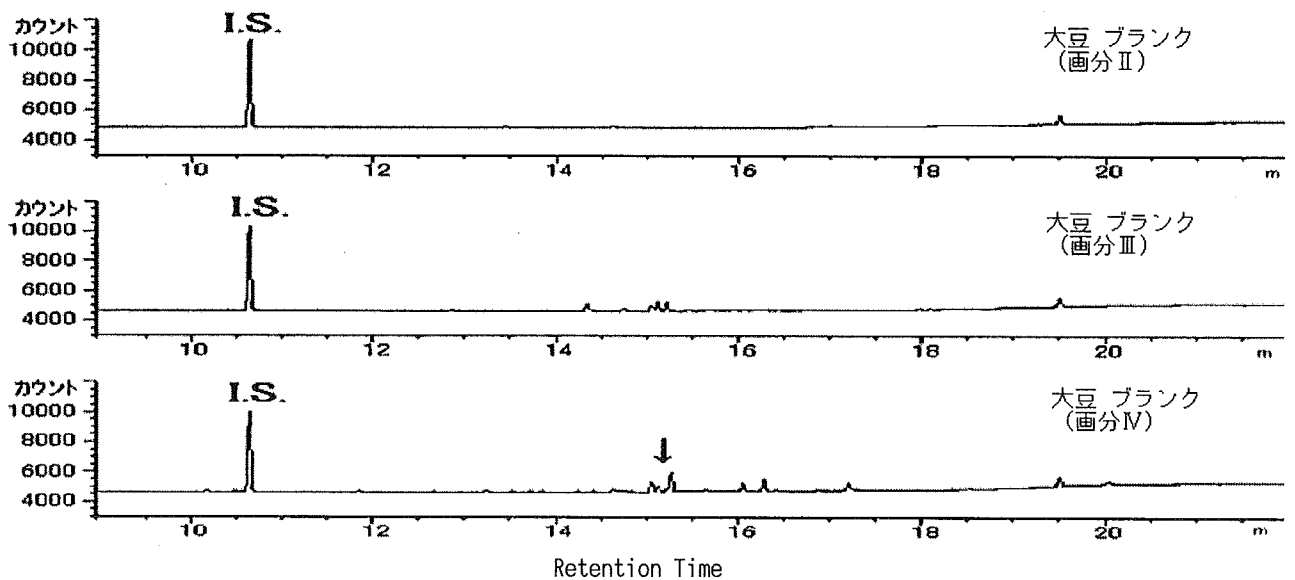


図4 大豆20g (ブランク) の画分II~IVのGCクロマトグラム

表2 米20gに各農薬1 μgを添加したときの回収率とRSD(n=5)

農薬名	R.T.	画分	回収率 (%)	RSD (%)
デスメチイファム	11.78	IV	75	4.66
ターバシル	13.10	III	55	4.29
		IV	34	
		計	90	
ジメナミド	13.27	III	51	6.03
		IV	44	
		計	95	
シプロジニル	14.55	III	82	2.54
テトラコナール	14.69	IV	91	3.74
シアナジン	15.10	III	46	3.29
		IV	53	
		計	99	
ブタクロール	15.46	II	31	1.82
		III	54	
		計	85	
フルサミド	16.44	II	47	3.30
		IV	21	
		計	68	
エキザール	18.46	II	41	1.35
		III	48	
		計	89	

表3 大豆20gに各農薬1 μgを添加したときの回収率とRSD(n=5)

農薬名	R.T.	画分	回収率 (%)	RSD (%)
デスメチイファム	11.78	IV	53	2.49
ターバシル	13.10	III	26	1.86
		IV	46	
		計	72	
ジメナミド	13.27	III	48	5.23
		IV	22	
		計	70	
シプロジニル	14.55	III	78	3.42
テトラコナール	14.69	IV	85	2.18
シアナジン	14.69	III	31	4.02
		IV	72	
		計	103	
ブタクロール	15.10	II	14	3.77
		IV	70	
		計	84	
フルサミド	15.46	III	38	7.85
		IV	27	
		計	65	
エキザール	18.37	II	25	2.73
		III	61	
		計	86	

#### IV ま と め

第10次農薬残留基準設定の7農薬と、第8次及び第9次改正農薬の各1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。

米、大豆20gに各農薬1 μg添加したときの回収率は米では68～95%、大豆では53～86%と良好に回収され、妨害ピークとの分離ができなかったシアナジン以外の8農薬は迅速分析法による分析が可能なが確認できた。

告示では8農薬は個別の方法で検査することになっている。当所では農薬検査の効率化を目指して迅速分析法の適応性を検討しており、今回適応性を確認した8農薬もあわせると残留基準が設定されている214農薬のうち126農薬が本法により検査可能となった。

今後も他の分析法で測定しなければならない農薬についても本迅速分析法への適応性を検討し、効率的な検査法の確立に努めたい。

#### 文 献

- 1) 厚生労働省告示第56号(2001)
- 2) 小林英樹, 福岡市保健環境研究所報, 24(1999)
- 3) 厚生省告示第245号(1998)
- 4) 厚生省告示第237号(1999)
- 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, 食衛誌(1999)