

農産物中のテプラロキシジムの残留実態調査

畑野 和広¹⁾

Tepraloxydim Residue Survey on Agricultural Products

Kazuhiro Hatano

要 旨

厚生省の委託事業「平成12年度食品中残留農薬実態調査」において、本市が担当したテプラロキシジムの分析方法及び検査結果について報告する。分析方法は、厚生省から提示された環境庁の告示法に準じて行ったが、操作の簡便化のためアルカリ分解及びメチル化反応は30ml試験管内で行い、メチル化反応は硫酸/メタノール法¹⁾により行った。

各農産物10gにテプラロキシジム2 μ g添加したときのアルカリ分解及びメチル化反応を含めた回収率は27.3 - 58.7%であった。

また、国内を流通する農産物15種類60検体について検査を行った結果、いずれの検体からもテプラロキシジムは検出されず、試料由来成分による妨害も見られなかった。

Key Words : テプラロキシジム tepraloxydim, 農産物 agricultural products, GC/MS, ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメリー Gaschromatography / massspectrometry

I はじめに

テプラロキシジムは、従来、特に防除が困難とされてきたスズメノカタビラにも卓効を示すイネ科除草剤で、2000年4月に農薬登録を取得した。適用作物としては、たまねぎ、にんじん、いんげん、てんさい及び大豆などがあげられる²⁾。今回、厚生省の委託事業「平成12年度食品中残留農薬実態調査」に参画し、テプラロキシジムの分析方法について検討し、農産物中の残留実態について調査したので、その結果について報告する。

II 実験方法

1. 試料

・小豆(国産)、ばれいしょ(国産・輸入)、さといも(国産)、かんしょ(国産)、やまいも(国産)、大根(国産)、たまねぎ(国産)、アスパラガス(輸入)、にんじん(国産)、未成熟いんげん(国産)及び未成熟えんどう(国産)

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課(現所属:衛生化学部門)

産):福岡市内流通品を用いた。

・大豆(国産)、てんさい(国産)及びなたね(輸入):厚生省をとおして入手した。

2. 標準品及び試薬

・テプラロキシジム、ジメチル3-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロ-2H-ピラン-4-イル)グルタラート(以下DMPという。)及びジメチル3-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロ-2H-ピラン-4-イル)グルタラート(以下OH-DMPという。)標準品:林純薬工業社製残留農薬試験用を用いた。

・各標準原液:各標準品15mgを精秤し、アセトンで30mlに定容した。

・各標準液:各標準原液を0.25%リノール酸アセトン溶液で段階的に希釈し、0.025~0.5mg/L溶液を調整した。

・アセトニトリル及び蒸留水:関東化学社製高速液体クロマトグラフ用を用いた。

・メタノール、ジエチルエーテル、酢酸エチル、アセトン及びn-ヘキサン:関東化学社製残留農薬試験用(300倍検定品)を用いた。

- ・その他の試薬：市販の特級品を用いた。
- ・NH₂シリカゲルミニカラム：varian社製BOND ELUT NH₂(500mg)をn-ヘキサン10mlで洗浄して用いた。
- ・フロリジル：和光純薬工業社製 60～100meshを用いた。
- ・5%含水フロリジル：フロリジルを450℃で1時間加熱後、130℃で1時間冷却し、フロリジル重量の5%のヘキサン洗浄水を加えよくふり混ぜ、48時間以上放置したものを用いた。
- ・フロリジルカラム：内径10mm、長さ150mmのガラスカラムに5%含水フロリジル3gをn-ヘキサンで湿式充填し、無水硫酸ナトリウムを約1cm積層後、n-ヘキサン30mlで洗浄して用いた。

3. 装置の条件

ガスクロマトグラフ：島津社製 GC-17A
 質量分析計：日本電子社製 Automass SYSTEM II
 カラム：J & W社製 DB-FFAP(0.25mm i.d. ×30m, 0.25 μm)
 注入口温度：200℃
 カラム温度：50℃(2min)→10℃/min→180℃→5℃/min→240℃
 インターフェース温度：200℃
 イオン源温度：160℃
 イオン化電圧：70eV
 モニターイオン：DMP 168,182,213
 OH-DMP 143,155,175

4. 試験溶液の調整

粉砕試料10gにアセトニトリル80mlを加え1分間ホモジネートした後、上清をろ紙GA200で吸引ろ過した。残さにアセトニトリル80mlを加え同様に操作し、ろ液を合わせ濃縮乾固した。ただし、油分の多い大豆及びなたねについてはろ液をアセトニトリル飽和ヘキサン40mlで2回分配後、アセトニトリル層を濃縮乾固した。残留物をイソプロパノール：メタノール：蒸留水(5:2:1)8ml及び4N水酸化カリウム水溶液1.5ml(にんじんの場合2.0ml)に溶解し、30ml試験管に移し入れ加熱還流した。還流開始直後に過酸化水素0.5mlを滴下して加え、10分間隔で同様の操作を3回繰り返す。さらに30分間加熱還流した。冷後、塩化ナトリウム8g、蒸留水6ml及びイソプロパノール3mlを加え振とう後イソプロパノール層を除去した。イソプロパノール3mlを加え、同様に操作しイソプロパノール層を除去後、1N塩酸6mlを加え、ジエチルエーテル5mlで2回抽出した。抽出液を合わせ濃縮乾固後、2%硫酸-メタノール溶液に溶解し、2時間加熱還

流した。冷後、塩化ナトリウム8g、2%炭酸水素ナトリウム水溶液10mlを加え、酢酸エチル5mlで2回抽出し濃縮乾固した。残留物をn-ヘキサン：アセトン(19:1)5mlに溶解し、フロリジルカラムに負荷し、n-ヘキサン：アセトン(19:1)15mlで洗浄後、n-ヘキサン：アセトン(4:1)20mlで溶出し、濃縮乾固した。残留物をn-ヘキサン：ジエチルエーテル(4:1)5mlに溶解し、NH₂シリカゲルミニカラムに負荷し、n-ヘキサン：アセトン(4:1)20mlで展開し、ろ液を濃縮乾固後、0.25%リノール酸/アセトン溶液3mlに溶解し試験溶液とした。

III 結果及び考察

1. トータルイオンクロマトグラム及びマススペクトル

DMP及びOH-DMP各50mg/L溶液のトータルイオンクロマトグラムを図1に示した。

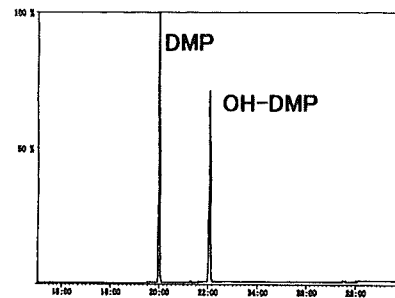


図1 DMP及びOH-DMPのトータルイオンクロマトグラム
 DMP及びOH-DMPとも単一のピークを示し、ガスクロ条件下での分解物等のピークは見られなかった。

また、図2及び図3のDMP及びOH-DMPのマススペクトルから、モニタリングイオンはそれぞれ168, 182, 213及び143, 155, 175とした。

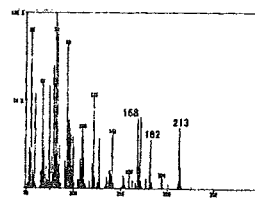


図2 DMPのマススペクトル

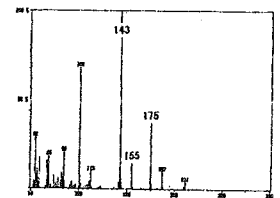


図3 OH-DMPのマススペクトル

2. ガスクロマトグラフの条件の検討

ガスクロマトグラフのカラムにDB-FFAPを用いて、DMP及びOH-DMPの分析を繰り返すにつれ、インサート及びカラムへの吸着がおこり、定量下限値付近での分析が困難になった。このため、ガスクロマトグ

ラフ分析においてホルペット及びビフェノックスなどの農薬の吸着除去に有効なリノール酸³⁾を添加して、DMP ($m/z=168$)及びOH-DMP ($m/z=143$)各 0.5mg/L 溶液のピーク高さに与える影響を検討した。

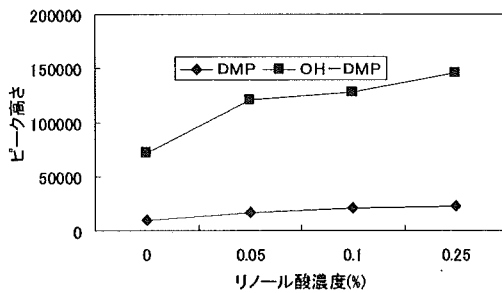


図4 リノール酸濃度によるピーク高さの変化

図4に示したようにリノール酸濃度が 0.25%でDMP及びOH-DMPのピーク高さがほぼ一定となったので、最終試験溶液は 0.25%リノール酸/アセトン溶液に溶解することとした。また、これにより標準液と各農産物の濃縮物中のDMP及びOH-DMPのリテンションタイムのずれがなくなったため、付近の妨害ピークとの分離も良好となった。

3. 検量線の直線性

DMP ($m/z=168$)及びOH-DMP ($m/z=143$)の標準液の検量線を図5に示した。濃度範囲 0.025 ~ 0.5mg/Lで、それぞれ相関係数 0.99991及び 0.99952と良好な直線性が得られた。

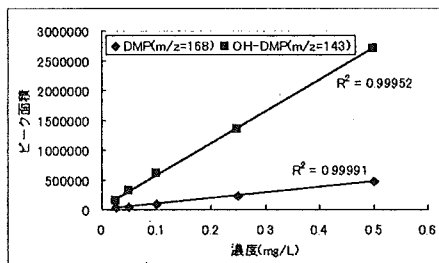


図5 DMP及びOH-DMPの検量線

4. 精製方法の検討

まず、フロリジルカラムによる精製方法について検討を行った。DMP及びOH-DMP各10 μ gをフロリジルカラムに負荷したときの溶出状況を表1に示した。

表1 フロリジルカラムによる溶出状況

溶出画分	回収率(%)	
	DMP	OH-DMP
n-ヘキサン:アセトン(19:1)洗浄液 15ml	1.9	0.0
n-ヘキサン:アセトン(4:1) 0-10ml	95.1	34.4
n-ヘキサン:アセトン(4:1) 10-20ml	3.0	64.5
n-ヘキサン:アセトン(4:1) 20-30ml	0.0	1.1

n-ヘキサン:アセトン(19:1)洗浄液には、DMPが1.9%とほとんど溶出されず、n-ヘキサン:アセトン(4:1)の0-10ml画分にDMP及びOH-DMPが95.1%及び34.4%、また、10-20ml画分にそれぞれ3.0%及び64.5%と、溶出液20mlでDMP及びOH-DMPとも98%以上が溶出された。

次に、DMP及びOH-DMP各5 μ gをNH₂シリカゲルミニカラムに負荷したときの溶出状況を表2に示した。

表2 NH₂シリカゲルミニカラムによる溶出状況

溶出画分	回収率(%)	
	DMP	OH-DMP
n-ヘキサン:ジエチルエーテル(4:1)負荷ろ液 5ml	41.8	0.0
n-ヘキサン:ジエチルエーテル(4:1) 0-5ml	58.2	6.2
n-ヘキサン:ジエチルエーテル(4:1) 5-10ml	0.0	49.2
n-ヘキサン:ジエチルエーテル(4:1) 10-15ml	0.0	35.6
n-ヘキサン:ジエチルエーテル(4:1) 15-20ml	0.0	11.1
n-ヘキサン:ジエチルエーテル(4:1) 20-25ml	0.0	1.9

DMPの溶出は早く、カラムの負荷ろ液にも41.8%が溶出され、n-ヘキサン:ジエチルエーテル(4:1)5mlで完全に溶出された。また、OH-DMPについては、0-20ml画分に98%以上が溶出された。

5. 添加回収試験

各農産物10gにテブラロキシジム2 μ gを添加したときのアルカリ分解及びメチル化反応を含めたDMP及びOH-DMPへの回収率を表3に示した。

表3 各農産物にテブラロキシジムを添加したときの回収率

農産物	回収率(%)	
	DMP	OH-DMP
たまねぎ	53.5	0.0
にんじん	47.2	0.0
未成熟いんげん	58.7	0.0
だいこん	57.3	0.0
アスパラガス	50.0	0.0
てんさい	27.3	0.0
大豆	28.7	0.0

いずれの農産物においても、OH-DMPとしては回収されずDMPとして回収された。回収率は概ね50%前後であったが、てんさい及び大豆については、30%前後と回収率が悪かった。糖及び脂肪等の影響によるものと考えられた。

6. 実態調査結果

福岡市内中心に流通する農産物15種類60検体について

て、テブラロキシジムの検査を実施した。表4に示したようにいずれの検体からもテブラロキシジム (DMP及びOH-DMPとして) は検出されなかった。

表4 各農産物のテブラロキシジムの検査結果

農産物	生産地	検体数	検出数
小豆	国産	4	0
大豆	国産	4	0
ばれいしょ	国産	4	0
ばれいしょ	輸入	4	0
さといも	国産	4	0
かんしょ	国産	4	0
やまいも	国産	4	0
てんさい	国産	4	0
だいこん	国産	4	0
たまねぎ	国産	4	0
アスパラガス	輸入	4	0
にんじん	国産	4	0
未成熟いんげん	国産	4	0
未成熟えんどう	国産	4	0
なたね	輸入	4	0
計		60	0

また、図6に大豆中のDMP及びOH-DMPのマスクロマトグラムを示したが、検査した15農産物について、定量下限値(0.01ppm)レベルで、妨害ピークの影響は見られなかった。

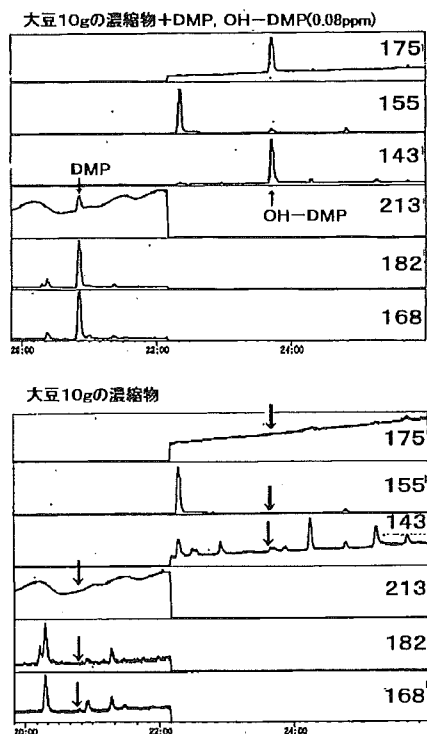


図6 大豆中のDMP及びOH-DMPのマスクロマトグラム

IV ま と め

環境庁の告示法を一部改良し(アルカリ分解及びメチル化反応を30ml試験管で行い、メチル化反応を硫酸/メタノール法により行った.), テブラロキシジムの分析を行った。各農産物にテブラロキシジムを添加したときの回収率は概ね50%であり、最終検液を0.25%リノール酸アセトン溶液にすることにより、妨害ピークの影響も見られなかった。操作が簡便であるため、スクリーニング手法として有効であると考えられた。

また、本法により15農産物60検体について、テブラロキシジムの検査を行った結果、いずれの検体からもDMP及びOH-DMPは検出されなかった。

文 献

- 1) 百瀬勉：有機定性分析，廣川書店
- 2) 社団法人農協協会：農業協同組合新聞
- 3) 小林英樹：第26回九州衛生公害技術協議会要旨集，48-49