

# クロロタロニル及びカルプロパミドの迅速分析法への適応性の検討

西田政司<sup>1</sup>

## Application for Rapid and Simultaneous Detamination Method on the Analysis of Chlorothalonil and Carpropamid

Seiji NISHIDA

### Summary

Application for simple and simultaneous gas chromatographic(GC) determination method on the analysis of Chlorothalonil and Carpropamid in brown rice and soybean was examined .

Two pesticides were determined by same extraction procedure but by different the GC condition .

The chromatography was performed on a HP-1(i.d.0.20mm × 25m , f.t.0.1 μ m) , with 100 (1.5min) 20 /m in 300 as the oven temperature , at a flow rate of 1.7ml/min .

The recoveries of Chlorothalonil at the level of 0.03ppm , and Carpropamid of 0.3ppm from brown rice and soybean were more than 70% and 90% .

Key Words : クロロタロニル Chlorothalonil , カルプロパミド Carpropamid , ガスクロマトグラフ GC-ECD , 玄米 Brown rice , 大豆 Soybean

### はじめに

平成 13 年 7 月 24 日付厚生省告示第 258 号で第 11 次農薬残留基準の改正が行われ、新たに 3 農薬に基準が設けられた<sup>1)</sup>。当所では独自に農薬の迅速分析法を開発し<sup>2-6)</sup>、穀類、豆類について 116 項目の農薬を同時に抽出、精製し、NPD、FPD、ECD-GC を使って迅速に分析している。今回は第 9 次改正農薬のカルプロパミド<sup>7)</sup>及び第 11 次改正農薬のクロロタロニルについて ECD-GC を使った迅速分析法への適応性を検討した。

### 方法

#### 1 試薬

- ・標準試薬：クロロタロニルは関東化学(株)、カルプロパミドは和光純薬工業(株)製を使用した。
- ・アセトニトリル、アセトン、ヘキサン、ジエチルエーテル：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。
- ・クロロタロニル標準原液：農薬 20mg を精秤し、トル

エンで 20mL に定容した。

・カルプロパミド標準原液：農薬 20mg 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、ヘキサンで 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 6%ジエチルエーテル-ヘキサンで充填し、6%ジエチルエーテル-ヘキサン 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 ECD

##### 2) 運転条件

###### (1) 迅速分析法

カラム：RESTEK R<sub>TX</sub>-50( i.d.0.25mm × 30m,0.1 μ m)、注入口温度：230、検出器温度：300、カラ

1. 福岡市保健環境研究所 衛生化学部門

ム温度：100 (1.5min) 20 /min 170 7 /min 280 , キャリアーガス流量：He 1.7mL/min , GC 負荷量：2 μL , 注入方法：スプリットレス

### (2) 個別分析法

ア) カラム：RESTEK R<sub>TX</sub>-50( i.d.0.25mm × 30m,0.1 μm) , 注入温度：230 , 検出器温度：300 , カラム温度：100 (1.5min) 20 /min 300 , キャリアーガス流量：He 1.7mL/min , GC 負荷量：2 μL , 注入方法：スプリットレス

イ) カラム：HP-1( i.d.0.20mm × 25m,f.t.0.11 μm) , 注入温度：230 , 検出器温度：300 , カラム温度：100 (1.5min) 20 /min 300 , キャリアーガス流量：He 1.7mL/min , GC 負荷量：2 μL , 注入方法：スプリットレス

## 3 検査方法

試料 20g にアセトニトリル 80mL を加え一夜放置後 10 分間振とうし、アセトニトリル層を分取、残渣をアセトニトリル 10mL で数回洗い、洗液を加え 120mL に定容した。これにアセトニトリル飽和ヘキサン 40mL を加え 5 分間振とう後、アセトニトリル層を 40 以下で濃縮・乾固し、6%ジエチルエーテル-ヘキサン 10mL で溶解した。その 3mL を分取し、6%ジエチルエーテル-ヘキサンで調整した 5%含水フロリジルカラムに負荷し、第 1(6%ジエチルエーテル-ヘキサン)画分 20mL , 第 2(15%ジエチルエーテル-ヘキサン)画分 30mL , 第 3(8%アセトン-ヘキサン)画分 30mL , 第 4(50%アセトン-ヘキサン)画分 30mL に溶出し、各画分をヘキサンで 30mL に定容して GC 用試料とし、2 μl を GC-ECD に負荷した。

## 結果と考察

### 1 フロリジルカラムによる分画

5%含水フロリジルカラムからの溶出状況を Table 1 に示す。クロロタロニルは第 3 画分に 100% , カルプロパミドが第 2 画分に 23%及び第 3 画分に 77%溶出した。

Table 1 Elution Pattern of Chlorothalonil and Carpropamid from Fbrisil-5% Water

Fruct.	Eluent	Elution Ratio (%)	
		Chb	Car
1	Ether-Hexane(6:94)	0	0
2	Ether-Hexane(15:85)	0	23
3	Acetone-Hexane(8:92)	100	77
4	Acetone-Hexane(50:50)	0	0

Chb:Chlorothalonil, Car:Carpropamid

### 2 迅速分析法のGC条件による測定

当所では基準が設定された 217 農薬のうち 116 農薬を一斉抽出・精製し、29 農薬を (2.2),(1)の GC 条件で同時分析している。この条件で大豆(対照試料)と、クロロタロニル及びカルプロパミドをそれぞれ 0.03ppm , 0.3ppm となるよう添加した大豆(添加試料)を (3)の方法で抽出・精製したときの画分 3 及びクロロタロニル 0.006mg/L , カルプロパミド 0.06mg/L 標準溶液の GC チャートを Fig.1 に示す。保持時間はクロロタロニルは約 10.17 分、カルプロパミドは約 13.36 分であったが、対照試料に示すように約 10.20 分にはフタル酸ジブチルのピークがあるため、クロロタロニルの測定が妨害された。

またカルプロパミドはピーク形状がブロードであるため、両者とも迅速分析法の GC 条件では測定できなかった。

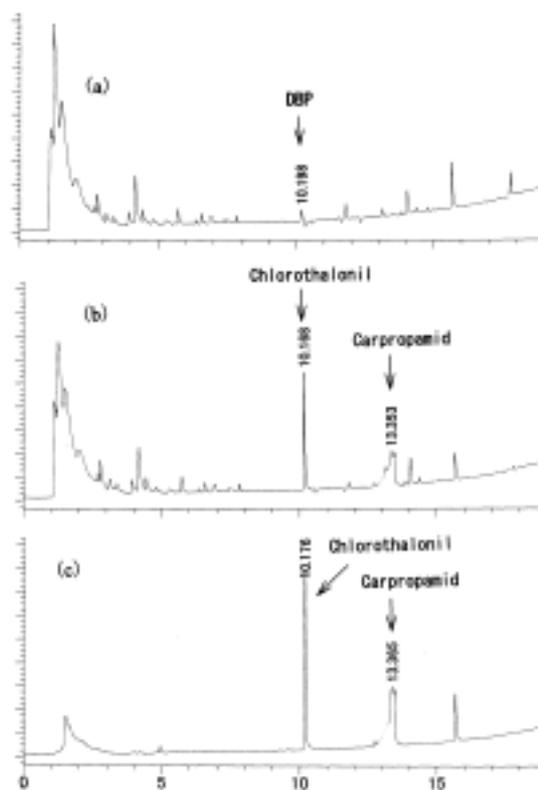


Fig.1 GC Chromatograms of (a)Fructiion3 of soybean extract , (b)Fructiion3 of soybean extract spiked with chlorothalonil 0.03ppm and carpropamid 0.3ppm, (c)standard of chlorothalonil 0.006mg/L,carpropamid 0.06mg/L

Operating conditions of GC-ECD : column,RESTEK R<sub>TX</sub>-50(i.d.0.25mm×30m,0.1 μm); inject temperature, 230 ;detector temperature,300 ; oven temperature, 100 (1.5min) 20 /min 170 7 /min 280 ; carrier gas and flow rate,He 1.7mL/min; injection volume,2 μl; injection method,splitless

### 3 GC条件の検討

#### 1) RESTEK R<sub>TX</sub>-50による検討

迅速分析法と同じカラム RESTEK R<sub>TX</sub>-50 の条件を 2.2.(2).ア) に変えて測定したときの対照試料, 添加試料, 標準溶液の GC チャートを Fig.2 に示す.

カルプロパミドのピーク形状は良くなったが, クロロタロニルはフタル酸ジブチルと分離できなかった.

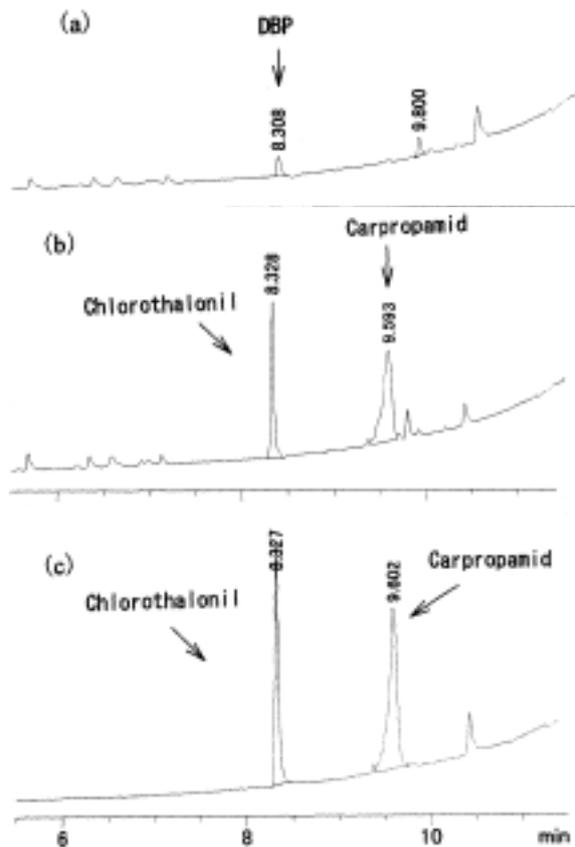


Fig.2 GC Chromatograms of (a) fraction 3 of soybean extract, (b) fraction 3 of soybean extract spiked with chlorothalonil 0.03ppm and carpropamid 0.3ppm, (c) standard of chlorothalonil 0.006mg/L, carpropamid 0.06mg/L

Operating conditions of GC-ECD: column, RESTEK R<sub>TX</sub>-50 (i.d. 0.25mm × 30m, 0.1 μm); inject temperature, 230 ; detector temperature, 300 ; oven temperature, 100 (1.5min) 20 /min 300 ; carrier gas and flow rate, He 1.7mL/min; injection volume, 2 μL; injection method, splitless

#### 2) HP-1による検討

そこで 2.2.(2).ア) の条件のうちカラムのみを HP-1 に変えて 2.2.(2).イ) の条件で測定した. 標準溶液の GC チャートを Fig.3 に示す.

クロロタロニルはフタル酸ジブチルと分離でき, カルプロパミドのピーク形状も良好であった.

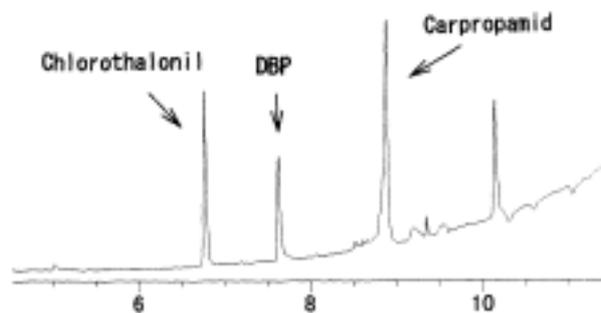


Fig.3 GC Chromatograms of standard of chlorothalonil 0.006mg/L, carpropamid 0.06mg/L

Operating conditions of GC-ECD: column, HP-1 (i.d. 0.20mm × 25m, 0.1 μm); inject temperature, 230 ; detector temperature, 300 ; oven temperature, 100 (1.5min) 20 /min 300 ; carrier gas and flow rate, He 1.7mL/min; injection volume, 2 μL; injection method, splitless

### 4 直線性の検討

2.2.(2).イ) の条件ではクロロタロニル 0.0015 ~ 0.06mg/L, カルプロパミド 0.015 ~ 0.6mg/L の範囲で濃度とピーク面積の間には以下に示すように良好な相関関係が得られた.

$$\text{クロロタロニル (mg/L)} = 0.00178 \times \text{ピーク面積} - 0.000523$$

$$r = 0.9977 \quad n = 6$$

$$\text{カルプロパミド (mg/L)} = 0.0092 \times \text{ピーク面積} - 0.00148$$

$$r = 0.9996 \quad n = 6$$

よってクロロタロニルとカルプロパミドの測定は本条件で行うこととした.

Fig.4, 5 にクロロタロニル, カルプロパミドとピーク面積の関係を示す.

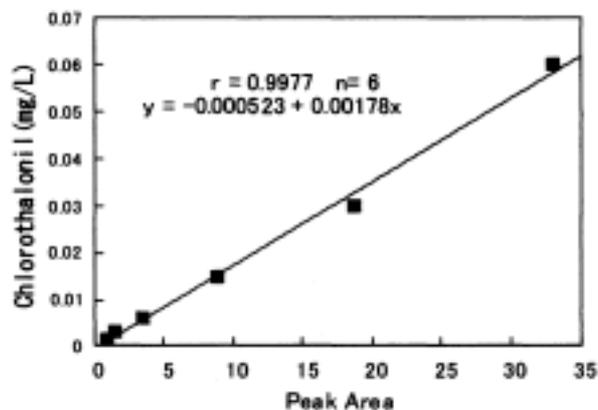


Fig.4 Calibration curves for chlorothalonil

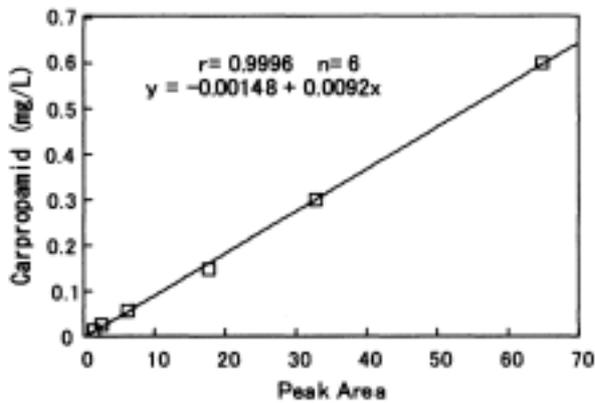


Fig.5 Calibration curves for carpropamid

### 5 農産物からの回収

玄米と大豆にカルプロパミドとクロロタロニルをそれぞれ 0.3ppm, 0.03ppm となるように添加し、本法に従って回収率と RSD を求めた。

結果を Table 2 に示す。

Table 2 Recoveries of Chbrothabnil and Carpropamid add to Brown rice and Soybean (n=5)

Agricultural product	Pesticide	Fraction	Recovery (%)	RSD (%)
Brown rice	Chbrothabnil	3	72.4	9.5
		2	27.3	
	Carpropamid	3	65.6	8.8
		2+3	92.9	
Soybean	Chbrothabnil	3	74.1	7.0
		2	25.2	
	Carpropamid	3	71.6	6.1
		2+3	96.8	

To agricultural products, 0.03ppm of chbrothabnil and 0.3ppm of carpropamid.

クロロタロニルの回収率は玄米が 72.4%、大豆が 74.1%でカルプロパミドに比べると低かったが、RSD は玄米が 9.5%、大豆が 7.0%であり、回収率のパラッキはカルプロパミドと同程度であり、回収は良好であると判断された。

カルプロパミドの回収率は玄米が 92.9%、大豆が 96.8%、RSD は玄米が 8.8%、大豆が 6.1%であり、回収は極めて良好であった。

次に Fig.6, 7 に玄米、大豆の対照試料の第2, 第3画分のクロマトグラムを(a), (c)に、玄米、大豆にクロロプロファミドとカルプロパミドを添加し、それぞれの濃度を0.03ppm, 0.3ppmとした添加試料の第2, 第3画分のクロマトグラムを(b), (d)に示す。

玄米、大豆ともにクロマトグラム上にクロロタロニルとカルプロパミドの測定を妨害するピークはみられなかった。

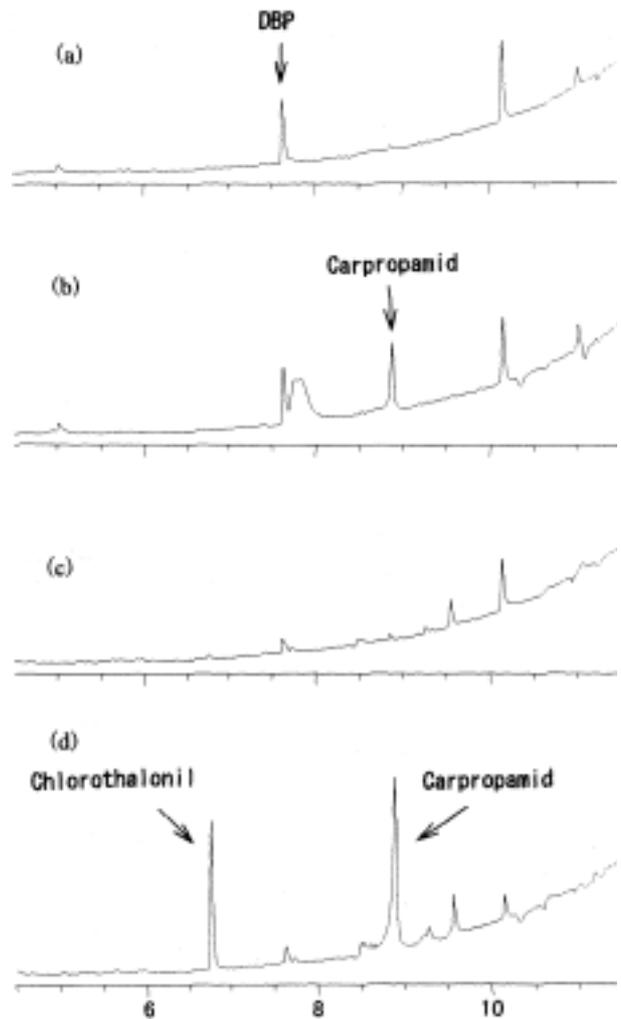


Fig.6 GC chromatograms of (a),(c) fraction 2 and 3 of brown rice extract, (b),(d) fraction 2 and 3 of brown rice extract spiked with chlorothalonil( 0.03ppm) and carpropamid( 0.3ppm)

Operating conditions: see Fig.4

### ま と め

第 11 次農薬残留基準の改正が行われ、新たに 3 農薬に基準が設けられたことにより基準が設定された農薬は 217 種となった。厚生省告示の検査法は単項目の検査法が多く、当所の定常業務の中で個別に検査を行うのは効率的ではない。

そこで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。

当所でもこの考え方に基いて迅速分析法の開発に取り組んでおり、平成 13 年度は残留基準が設けられている農薬のうち、116 農薬について一斉に抽出、精製を行

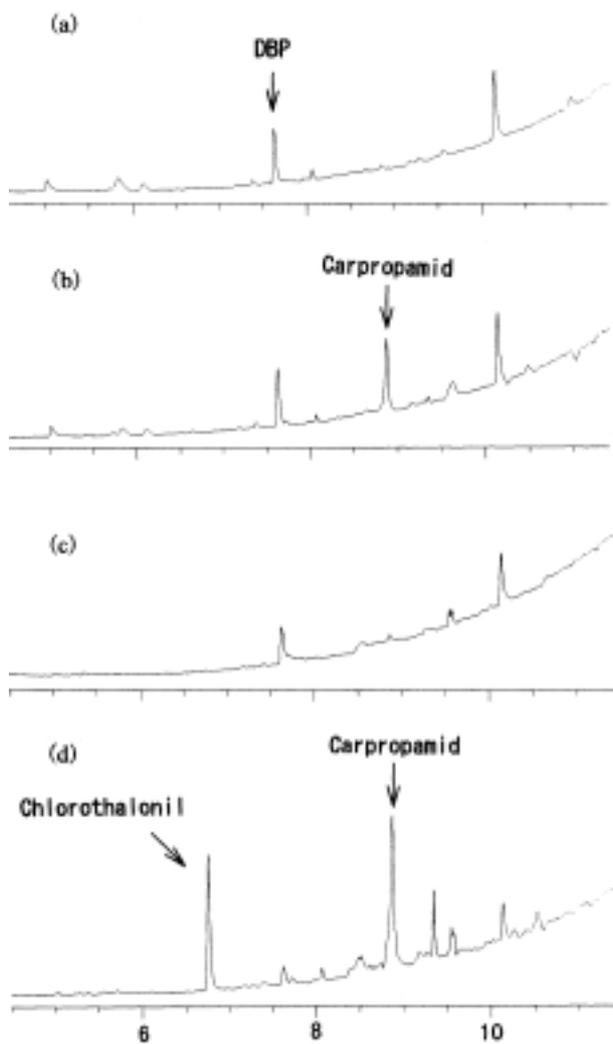


Fig.7 GC chromatograms of (a),(c) fraction 2 and 3 of soybean extract, (b),(d) fraction 2 and 3 of soybean extract spiked with chlorothalonil (0.03ppm) and carpropamid (0.3ppm)

Operating conditions : see Fig.4

い、ECD で 28 農薬、FPD で 32 農薬、NPD で 56 農薬を系統分析している。

今回、クロロタロニル及びカルプロパミドについて当所の迅速分析法への適応性を検討したが、ともに抽出・精製については迅速分析法で他の 116 農薬と同時に抽出・精製することができたが、GC 条件が適合しなかったため、個別の GC 条件で測定する必要があった。

しかし個別の抽出・精製を迅速分析法で行えるため、告示法に比べ大幅に省力化することができた。

## 文 献

- 1) 厚生省告示第 258 号, (2001)
- 2) 小林英樹: 8 種農薬の迅速分析法への適応性の検討, 福岡市保健環境研究所報, 23, 239 ~ 242, (1998)
- 3) 小林英樹: 12 種農薬の迅速分析法への適応性の検討, 福岡市保健環境研究所報, 24, 124 ~ 127, (1999)
- 4) 江頭 勝, 小林英樹, 西田政司: アクリナトリン, ピフェントリン, ピ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, 福岡市保健環境研究所報, 25, 138 ~ 141, (2000)
- 5) 宮崎悦子, 西田政司: 有機窒素系 9 農薬における迅速分析の適応性の検討, 福岡市保健環境研究所報, 26, 140 ~ 144, (2001)
- 6) 江頭 勝: フェンプロパトリン及びターバシルの迅速分析法への適応性の検討, 福岡市保健環境研究所報, 26, 145 ~ 148, (2001)
- 7) 厚生省告示第 237 号, (1999)