

玄米、小麦及び大豆中のフィプロニル及びプロシミドンの 迅速一斉分析法への適応性の検討

畑野 和広¹

Application for Rapid and Simultaneous Determination Method on Analysis of Fipronil and Procymidone in Brown Rice, Wheat and Bean

Kazuhiro HATANO

要旨

第12次農薬残留基準の改正において、新たに基準が設定された12農薬のうちフィプロニル及びプロシミドンの2農薬について、当研究所で開発した迅速一斉分析法への適応性を検討した。

検討対象とした玄米、小麦及び大豆の各20gにフィプロニル及びプロシミドンをそれぞれ1.0 μ g (0.05ppm)を添加したときの回収率は、86.6～102.3%で、相対標準偏差も1.67～6.12%と良好であり、本分析方法で検査が可能であることが確認できた。

Key Words：フィプロニル Fipronil, プロシミドン Procymidone, 玄米 brown rice, 小麦 wheat, 大豆 bean, ガスクロマトグラフィー gaschromatography

I はじめに

平成14年3月13日付厚生労働省告示第94号で第12次農薬残留基準の改正が行われ、新たに12農薬の残留基準が追加された¹⁾。これにより、現在229農薬について残留基準が設けられているが、告示では単項目の検査法が多いため、定常業務の中で告示どおりに個別に検査を行うことは効率的とはいえない。

このため、当研究所では独自に農薬の迅速一斉分析法を開発し^{2～6)}、穀類及び豆類などについて116項目の農薬を同時に抽出・精製し、ECD-、FPD-及びNPD-GCを用いて迅速に分析している。

今回は第12次改正農薬のうちフィプロニル及びプロシミドンについて、ECD-GCを用いた迅速一斉分析法への適応性を検討した。

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。

・標準原液：フィプロニル及びプロシミドンをそれぞれ20mgを精秤し、アセトンで20mLに定容した。

・混合標準液：各標準原液0.5mLをn-ヘキサンで50mLに定容し、さらに50%アセトン—n-ヘキサンで適宜希釈した。

・5%含水フロリジル：和光純薬工業(株)製Floridil 60～100meshを500℃で1時間加熱し、130℃で1時間放置後、5%(w/w)となるようにn-ヘキサン洗浄水を加え、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をジエチルエーテル-ヘキサン(6:94)で充填して使用した。

II 実験方法

1. 試薬

・標準試薬：フィプロニルは関東化学(株)製、プロシミドンはDr. Ehrenstorfer GmbH製を使用した。

1. 福岡市保健環境研究所 衛生化学部門

・アセトニトリル、アセトン、ジエチルエーテル及びn-

2. 機器及び測定条件

1) ガスクロマトグラフ

ヒューレット・パッカード社製 HP-5890A シリーズII ECD

2) 測定条件

カラム：RESTEK Rtx-50(i.d.0.25mm×30m, 0.1 μ m)

注入口温度：230℃

検出器温度：300℃

カラム温度：100 °C(1.5min.)→ 20 °C/min.→ 170 °C
→ 7 °C/min.→ 280 °C
キャリアーガス流量：He 1.7mL/min
注入量：2μL
注入方法：スプリットレス

3. 前処理方法

粉碎試料 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、ろ紙 5 A でろ過した。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 n-ヘキサン 30mL を加え 5 分間振とう後、アセトニトリル層を 40 °C 以下で濃縮・乾固し、ジエチルエーテル-n-ヘキサン(6:94) 10mL で溶解した。そのうち 3mL をフロリジルカラムに負荷し、第 1 画分{ジエチルエーテル-n-ヘキサン(6:94)}20mL、第 2 画分{ジエチルエーテル-n-ヘキサン(15:85)}30mL、第 3 画分{アセトン-n-ヘキサン(8:92)}30mL 及び第 4 画分{アセトン-n-ヘキサン(50:50)}30mL で順次溶出し GC 用試料とした。

III 結果と考察

1. 標準溶液の溶媒の検討

塩素系農薬をガスクロマトグラフにより分析する場合、通常 n-ヘキサン溶液にして注入するが、今回フィプロニル及びプロシミドンを n-ヘキサン溶液にして注入したところ、フィプロニルのピークがテーリングをおこし回収率が 100% を大きく超過する現象が見られた。これは標準溶液と試料検液とのマトリックス成分の差により、注入口及び分析カラム先端部への吸着に違いが生じたものと思われたため、標準溶液に極性の高いアセトンを添加しピーク強度に与える影響を調べた。

フィプロニル及びプロシミドンをそれぞれ 0.01mg/L 含む n-ヘキサン溶液、8% アセトン-n-ヘキサン溶液、50% アセトン-n-ヘキサン溶液及びアセトン溶液をガスクロマトグラフに注入し、ピーク強度を比較した。なお、測定にあたっては、各溶液を前述の順番に 6 回ずつ、さらに逆の順番に 6 回ずつ注入し、それぞれ 2 回目から 6 回目のデータ(n=10)を平均しピーク強度を求めた。

図 1 に示したとおりフィプロニルはアセトン含量が 8%、50% 及び 100% でピーク面積が n-ヘキサン溶液に比べてそれぞれ 1.23、1.28 及び 1.25 倍になった。プロシミドンについてはアセトン含量によりピーク面積はほとんど変化しなかった。このことから、フィプロニル及びプロシミドンの標準液は 50% アセトン溶液に溶解することにした。

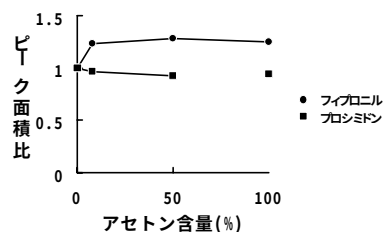


図 1 フィプロニル及びプロシミドン標準液のアセトン含量によるピーク強度の変化

2. 検量線の検討

フィプロニル及びプロシミドンの混合標準液(0.001 ~ 1.0mg/L)をガスクロマトグラフに注入し、濃度とピーク強度の関係を調べた。フィプロニルは 0.001 ~ 1.0mg/L の範囲で相関係数(n=8)が 1.00000、プロシミドンは 0.001 ~ 0.05mg/L の範囲で相関係数(n=5)が 0.99999 と良好な直線性が得られた。

3. フロリジル溶出画分の検討

0.2mg/L のフィプロニル及びプロシミドンの混合溶液(n-ヘキサン溶液)3mL をフロリジルカラムに負荷し、第 1 画分{ジエチルエーテル-n-ヘキサン(6:94)}20mL、第 2 画分{ジエチルエーテル-n-ヘキサン(15:85)}30mL、第 3 画分{アセトン-n-ヘキサン(8:92)}30mL 及び第 4 画分{アセトン-n-ヘキサン(50:50)}30mL で順次溶出し、それぞれの溶出画分を調べた。

表 1 に示したとおりフィプロニルは第 3 画分に 78.1%、第 4 画分に 21.9% が溶出し、プロシミドンは第 2 画分に 100% 溶出した。

表 1 フィプロニル及びプロシミドンのフロリジルカラムからの溶出状況

農薬名	溶出割合 (%)			
	第 1 画分	第 2 画分	第 3 画分	第 4 画分
フィプロニル	0.0	0.0	78.1	21.9
プロシミドン	0.0	100.0	0.0	0.0

4. 添加回収試験

玄米、小麦及び大豆の各 20g にフィプロニル及びプロシミドンをそれぞれ 1μg(0.05ppm)添加し、本分析法により回収率と相対標準偏差を求めた。

表 2 に示したとおりフィプロニルの回収率は玄米、小麦及び大豆でそれぞれ 86.6、102.3 及び 93.8% で、プロシミドンの回収率はそれぞれ 90.6、96.6 及び 94.3% であった。また、相対標準偏差は 1.67 ~ 6.28% であった。

なお、いずれの農薬も表2に示した画分以外からは回収されなかった。

図2にフィプロニル及びプロシミドンの混合標準液、玄米及び玄米にフィプロニル及びプロシミドンを添加した試料から得られたクロマトグラムを示した。フィプロニル及びプロシミドンとも保持時間付近に試料由来の妨害ピークは見られなかった。また、小麦及び大豆についても同様に試料由来の妨害ピークは見られなかった。

表2 フィプロニル及びプロシミドンの玄米、小麦及び大豆からの回収 (n=5)

農薬・農産物名	画分	回収率(%)	相対標準偏差(%)
フィプロニル			
玄米	第 3	72.0	6.12
	第 4	14.6	
	計	86.6	
小麦	第 3	55.5	6.28
	第 4	46.8	
	計	102.3	
大豆	第 3	38.3	2.96
	第 4	55.5	
	計	93.8	
プロシミドン			
玄米	第 2	90.6	1.67
小麦	第 2	96.6	5.80
大豆	第 2	94.3	4.95

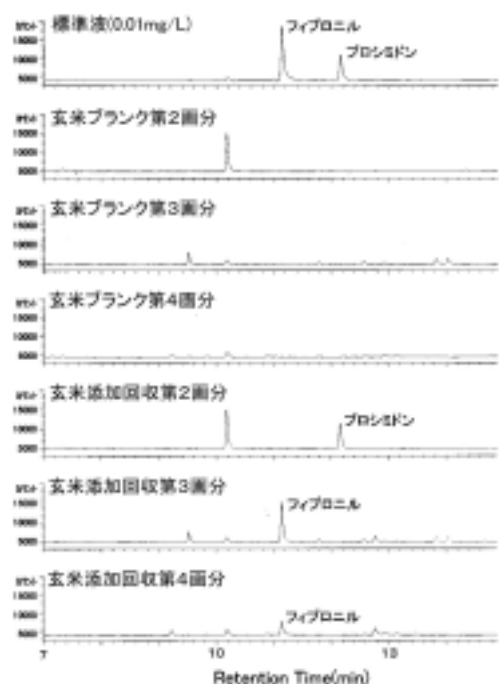


図2 標準液(0.01mg/L), 玄米及び玄米にフィプロニル及びプロシミドンを0.05ppm添加した試料のクロマトグラム

IV ま と め

第12次農薬残留基準の改正により新たに追加された12農薬のうちフィプロニル及びプロシミドンについて、当研究所で開発した迅速一斉分析法への適応性を検討した。

フィプロニルについては標準液がn-ヘキサン溶液ではピークがテーリングしたため50%アセトン-n-ヘキサン溶液とした。玄米、小麦及び大豆にフィプロニル及びプロシミドンを添加したときの回収率は86.6～102.3%、相対標準偏差も1.67～6.28%と良好であった。また、玄米、小麦及び大豆とも試料由来の妨害ピークは見られず、フィプロニル及びプロシミドンとも本分析法で検査が可能であることを確認した。

今後も毎年約20の残留農薬基準が追加されることが予想されるため、本分析法の適応範囲を広げ分析の省力化に努めていく。

文 献

- 1) 厚生労働省告示第94号, 2002
- 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, ビフェントリン, ビフェノックス及びホルベ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

