

# 玄米，小麦及び大豆中のシメトリン，トリアゾホス， ピラフルフェンエチル及びピリメタニルの 迅速一斉分析法への適応性の検討

畑野 和広<sup>1</sup>

## Application for Rapid and Simultaneous Determination Method on Analysis of Simetryn , Triazophos, Pyraflufen-ethyl and Pyrimethanil 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農薬のうちシメトリン，トリアゾホス，ピラフルフェンエチル及びピリメタニルの4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20gに各農薬をそれぞれ4.0 $\mu$ g(0.2ppm)を添加したときの回収率は，72.5～97.5%で，相対標準偏差も1.87～5.58%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：シメトリン Simetryn，トリアゾホス Triazophos，ピラフルフェンエチル Pyraflufen-ethyl，ピリメタニル Pyrimethanil，玄米 brown rice，小麦 wheat，大豆 bean，ガスクロマトグラフィー gaschromatography

### 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農薬について残留基準が追加された<sup>1)</sup>．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ではない．

このため，当研究所では独自に農薬の迅速分析法を開発し<sup>2-6)</sup>，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次改正農薬のうちシメトリン，トリアゾホス，ピラフルフェンエチル及びピリメタニルについて，NPD-GCを用いた迅速一斉分析法への適応性を検討した．

### 実験方法

#### 1. 試薬

- ・標準試薬：シメトリン及びピラフルフェンエチルは関東化学(株)製，トリアゾホス及びピリメタニルは Dr. Ehrenstorfer GmbH 製，トリアジメホンは和光純薬工業(株)製を使用した．
- ・アセトニトリル，アセトン，ジエチルエーテル及びn-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：シメトリン，トリアゾホス，ピラフルフェンエチル及びピリメタニルをそれぞれ20mgを精秤し，アセトンで20mLに定容した．
- ・内部標準原液：トリアジメホンを20mgを精秤し，アセトンで20mLに定容した．
- ・内部標準液：内部標準原液をアセトンで適宜希釈し10mg/L及び0.2mg/L内部標準液を調整した．
- ・混合標準液：各標準原液を混合しアセトンで希釈して10mg/L混合標準液を調整した．さらに10mg/L混合標

1. 福岡市保健環境研究所 衛生化学部門

準液を段階的に、また 10mg/L 内部標準液をそれぞれ 0.2mg/L となるよう混合しアセトンで希釈した。

・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 - n-ヘキサン(6:94)で充填して使用した。

## 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 NPD

### 2) 測定条件

カラム：RESTEK Rtx-CLPesticides( i.d.0.32mm × 30m, 0.25µm)

注入口温度：250

検出器温度：260

カラム温度：100 (3min.) 10 /min. 260 (5min)

キャリアーガス流量：He 8.0mL/min

注入量：3µL

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 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、それぞれの溶出液を窒素気流下(40 以下)で濃縮・乾固した。残留物を 0.2mg/L 内部標準液 2mL に溶解し GC 用試料とした。

## 結果及び考察

### 1. 検量線の検討

内部標準(トリアジメホン)を 0.2mg/L 含むシメトリン、トリアゾホス、ピラフルフェンエチル及びピリメ

タニルの混合標準液(0.02 ~ 5.0mg/L)をガスクロマトグラフに注入し、内部標準で補正後濃度とピーク強度の関係を調べた。シメトリン、トリアゾホス、ピラフルフェンエチル及びピリメタニルのいずれも 0.02 ~ 5.0mg/L の範囲で相関係数(n=7)がそれぞれ 0.99998, 0.99990, 0.99973, 1.00000 と良好な直線性が得られた。

### 2. フロリジル溶出画分の検討

5.0mg/L のシメトリン、トリアゾホス、ピラフルフェンエチル及びピリメタニルの混合溶液(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 に示したとおりシメトリン、トリアゾホス及びピラフルフェンエチルは第 3 画分に 100%溶出し、ピリメタニルは第 2 画分に 64.1%、第 3 画分に 35.9%溶出した。

表 1 シメトリン、トリアゾホス、ピラフルフェンエチル及びピリメタニル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
シメトリン	0.0	0.0	100.0	0.0
トリアゾホス	0.0	0.0	100.0	0.0
ピラフルフェンエチル	0.0	0.0	100.0	0.0
ピリメタニル	0.0	64.1	35.9	0.0

### 3. 添加回収試験

玄米、小麦及び大豆の各 20g にシメトリン、トリアゾホス、ピラフルフェンエチル及びピリメタニルをそれぞれ 4µg(0.2ppm)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 に示したとおりシメトリンの回収率は玄米、小麦及び大豆でそれぞれ 72.5、78.5 及び 80.3%、トリアゾホスの回収率はそれぞれ 89.5、92.5 及び 89.6%、ピラフルフェンエチルの回収率はそれぞれ 84.8、97.5 及び 93.4%、ピリメタニルの回収率はそれぞれ 76.2、78.1 及び 76.8%であった。また、相対標準偏差は 1.87 ~ 5.58%であった。なお、いずれの農薬についても表 2 に示した画分以外からは回収されなかった。

図 1 にシメトリン、トリアゾホス、ピラフルフェンエチル及びピリメタニルの混合標準液、玄米及び玄米にこれらの農薬を添加した試料から得られたクロマトグラムを示した。いずれの農薬について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。

## ま と め

表2 シメトリン，トリアゾホス，ピラフルフェンエチル及びピリメタニルの玄米，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(%)
シメトリン	玄米	第3	72.5	3.02
	小麦	第3	78.5	2.68
	大豆	第3	80.3	3.23
トリアゾホス	玄米	第3	89.5	3.65
	小麦	第3	92.5	2.13
	大豆	第3	89.6	3.44
ピラフルフェンエチル	玄米	第3	84.8	5.58
	小麦	第3	97.5	5.11
	大豆	第3	93.4	3.02
ピリメタニル	玄米	第2	25.7	
		第3	50.5	
		計	76.2	4.39
	小麦	第2	13.5	
		第3	64.6	
		計	78.1	1.87
	大豆	第2	13.9	
		第3	62.9	
計	76.8	4.93		

第12次農薬残留基準の改正により新たに追加された12農薬のうちシメトリン，トリアゾホス，ピラフルフェンエチル及びピリメタニルについて，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。

玄米，小麦及び大豆にこれらの農薬を添加したときの回収率は72.5～97.5%，相対標準偏差も1.87～5.58%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，いずれの農薬とも本分析法で検査が可能であることが確認できた。

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，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

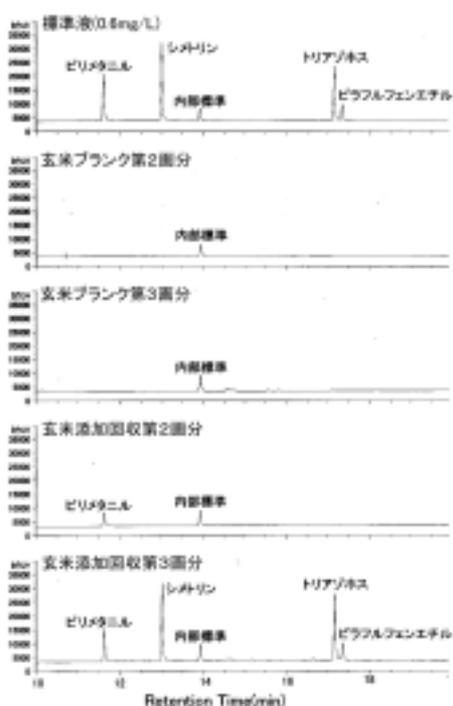


図2 標準液(0.01mg/L)，玄米及び玄米にシメトリン，トリアゾホス，ピラフルフェンエチル及びピリメタニルを0.2ppm添加した試料のクロマトグラム