

既存公定試験法を応用した農産物中のフェンプロパトリンの分析

田村 康宏*, 永山 敏廣*, 高野 伊知郎*, 小林 麻紀*, 伊藤 正子*,
立石 恭也*, 木村 奈穂子*, 北山 恭子*, 安田 和男*

Determination of Fenpropathrin in Agricultural Products by Using the Examination Method Shown in Japanese Food Sanitation Law

YASUHIRO TAMURA*, TOSHIHIRO NAGAYAMA*, ITIROU TAKANO*, MAKI KOBAYASHI*, MASAKO ITO*,
YUKINARI TATEISHI*, NAOKO KIMURA*, KYOKO KITAYAMA* and KAZUO YASUDA*

Fenpropathrin in agricultural products was determined using the examination method shown in the Japanese Food Sanitation Law for nine pesticides including BHC, DDT, Aldrin and etc.

The sample (grain, beans, vegetable or fruit) was homogenized with acetone followed by extraction with *n*-hexane, and the extract was evaporated. In the case of grain or beans, fat or oil was removed from the extract by *n*-hexane acetonitrile partitioning. Then the extract was purified by Florisil column chromatography and analyzed by GC-ECD.

Recoveries of fenpropathrin spiked in all crops (tomato, lemon, soybean, tea and other samples) studied at the 0.01 or 0.1 ppm level were ranged from 74.8 to 99.0%. The limit of detection was 0.005 ppm.

Keywords : フェンプロパトリン fenpropathrin, 農薬 pesticide, 農作物 agricultural products, ガスクロマトグラフィー (ECD) gas chromatography (ECD), 公定試験法 examination method shown in Japanese Food Sanitation Law

緒 言

フェンプロパトリン (Fig.1) は1988年に登録された合成ピレスロイド系殺虫剤である¹⁾。平成11年9月22日、食品中の残留農薬基準設定に係わる食品衛生調査会への諮問が厚生大臣よりなされ、平成12年7月24日、残留基準値を果実・野菜・豆類・茶等に対し0.01~25ppmに設定することが適当であるとの答申を得た。近い将来に官報に告示され、施行される予定である。

残留農薬基準は現在199農薬に係わる100通りの試験法が示されており²⁾、多くの種類の農薬を検査するためには種々の試験法を駆使しなければならないため、複数の農薬を一斉に分析する同時分析法が求められている。そこで今回フェンプロパトリンの分析法を作成するにあたり、既存の公定試験法を応用した同時分析法の確立を試みた。

実験方法

1. 試料

市販のトマト、ピーマン、カボチャ、ブドウ、桃、ネクタリン、ミカン、レモン、大豆、綿実、落花生及び紅茶を用いた。

2. 試薬

フェンプロパトリン標準液：フェンプロパトリン (Dr.Ehrenstorfer GmbH製) をアセトンに溶解し1000 μ g/mlの標準原液を作製し、*n*-ヘキサンで適宜希釈した。有機溶媒等：残留農薬試験用を用いた。

フロリジル：Florisil PR (和光純薬工業(株)製) を130℃で12時間以上活性化し、デシケーター中で放冷したものをを用いた。

3. 装置

(1)キャピラリーガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製 GC-17A (検出器：ECD)

* 東京都立衛生研究所生活科学部食品研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

$C_{22}H_{23}NO_3$: 349.4

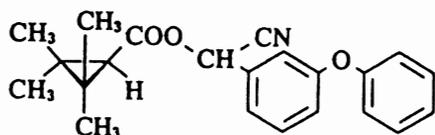


Fig. 1. Chemical Structure of Fenpropathrin

(2)ガスクロマトグラフ-質量分析計: Hewlett Packard 社製 HP5973

(3)粉碎器: (有)廣澤鉄工所製 ダンシングアジテーター

4. 分析方法

公定試験法「BHC, DDT, アルドリン, エンドリン, ジコホール, デイルドリン, テフルトリン, トリフルラリン及びハルフェンプロックス試験法²⁾」に従った。試料溶液の調製方法をScheme 1に示した。またGC条件は以下の通りである。

カラム: DB-1 (30m×0.25mm i.d., 膜厚0.25 μm), J&W社製

カラム温度: 50℃ (1分) → 25℃/分 → 175℃ (0分) → 10℃/分 → 300℃ (5分)

注入口温度: 230℃

検出器温度: 300℃

注入方法: スプリットレス

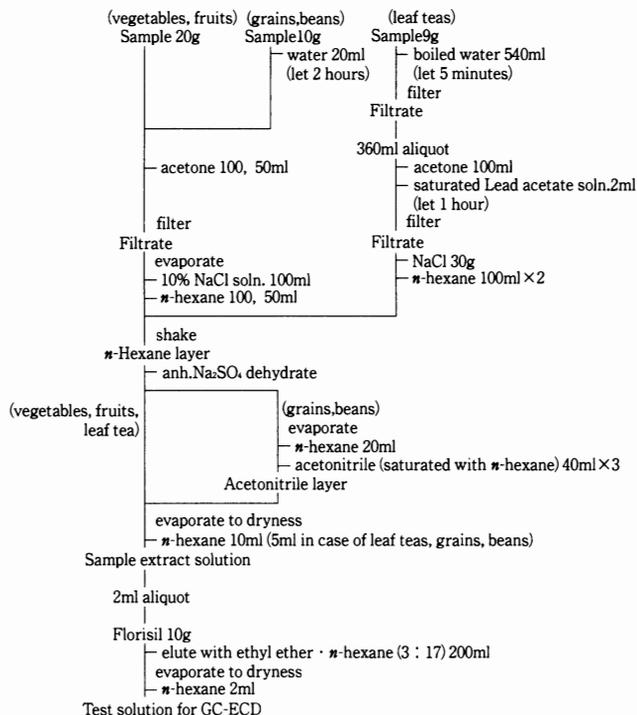
注入量: 1 μl

結果及び考察

1. 試験溶液の調整

フェンプロパトリンの分析法には、農薬取締法で定められた方法として、アセトンで抽出し *n*-ヘキサンに転溶後、フロリジルミニカラムで精製し、GC-ECDで測定する方法がある²⁾。この方法は加水分解や誘導体化などの特別な操作を必要とせず、かつ精製法も一般的な方法である。GC-ECDを用い、これに類似した告示試験法は「BHC, DDT, エンドリン, ジコホール等試験法²⁾ (以下告示法①) 及び「アクリナトリン, シハロトリン, シフルトリン等試験法²⁾ (以下告示法②)」がある。両告示法ともアセトンで抽出し、*n*-ヘキサンに転溶後、フロリジルで精製を行う。

告示法①はフロリジル10gを用い、エーテル・*n*-ヘキサン (3:17) 溶液200mlで溶出する。告示法②はフロリジル5gを用い、エーテル・*n*-ヘキサン (1:3) 溶液150mlで溶出する。告示法①は告示法②と比較し、展開溶媒の極性が低く、さらに充填剤の量も多いため精製効果が高い。そこで、まず告示法①の一連の操作を標準溶液を用いて行い、フェンプロパトリンの本法への適用



Scheme 1. Analytical Method for Fenpropathrin

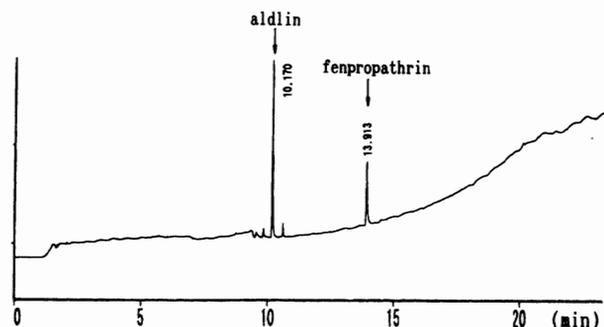


Fig. 2. Gas Chromatogram of Aldlin and Fenpropathrin

の可能性を検討した。フェンプロパトリン標準溶液を10%塩化ナトリウム溶液に添加し、告示法①に従い操作して、回収率を求めたところ、97.7%と良好な回収が得られたことから、フェンプロパトリンの分析には告示法①を適用することとした。

2. GC分析条件の検討

告示試験法と同一条件で測定したGCのクロマトグラムをFig.2に示した。同法にあるようにアルドリンを約10分で流出するように流速を調整したところ、フェンプロパトリンは約14分で流出した。またBHC等他の8農薬との分離及び定量も良好であった。

3. 添加回収試験

フェンプロパトリンを12種の農産物に添加し、添加回収試験を行った。添加量は試料中濃度が0.1 μg/mlとなるように添加した。紅茶は茶葉9gに540mlの沸騰水を加え5分間浸出したろ液360mlを使用し、茶葉に対して

Table 1. Recovery of Fenpropathrin Spiked in Samples

Sample	Spiked level ($\mu\text{g/ml}$)	Recovery ¹⁾ (%)
Tomato	0.1	99.0 \pm 2.7
Pimento	0.1	98.0 \pm 2.8
Lemon	0.1	87.7 \pm 10.8
Grape	0.1	87.1 \pm 6.7
Peach	0.1	86.1 \pm 2.8
Mandarin orange	0.1	84.8 \pm 2.6
Pumpkin	0.1	83.3 \pm 9.2
Soybean	0.1	82.6 \pm 3.2
Cotton seed	0.1	82.2 \pm 5.5
Tea ²⁾	0.1	79.0 \pm 6.1
Peanut	0.01	79.7 \pm 2.9
Nectarine	0.01	74.8 \pm 1.1

1) The values are mean \pm S.D. (n=3)

2) spiked in the tea exuded with boiled water.

The added concentration is 0.1 $\mu\text{g/ml}$ to leaf tea.

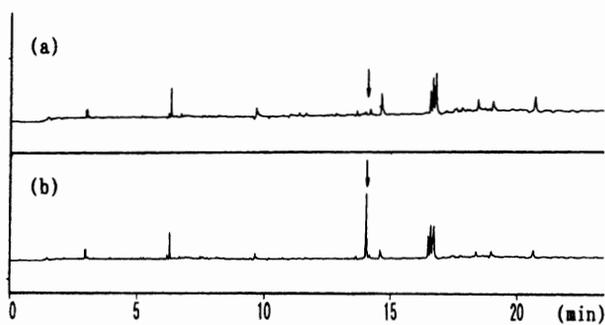


Fig. 3. Gas Chromatogram of Tomato Extract

(a) : unspiked sample ; (b) : spiked sample (Fenpropathrin : 0.1 $\mu\text{g/ml}$)

添加濃度が0.1 $\mu\text{g/ml}$ となるようにフェンプロパトリン標準溶液を加えた。また、落花生及びネクタリンは残留基準値が0.01及び0.02ppmと低く設定される予定であるため、試料中濃度が0.01 $\mu\text{g/ml}$ となるように添加した。3回の試行による回収率の平均値をTable.1に示した。添加量を0.1ppmにした農作物は79.0%~99.0%の回収率が得られ、さらに添加量を0.01ppmで行った落花生及びネクタリンでも74.8及び79.7%の回収率が得られたことから、本法は十分適用できることがわかった。Fig.3にトマトを用いて試験を行ったときのガスクロマトグラムを示した。定量を妨害するピークは見られず、また他の作物でも同様に妨害ピークは見られなかった。本分析法の定量限界は0.005ppmであった。

4. GC/MSによる確認

フェンプロパトリンの確認方法としてガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC/MS) を用いてSCAN法による測

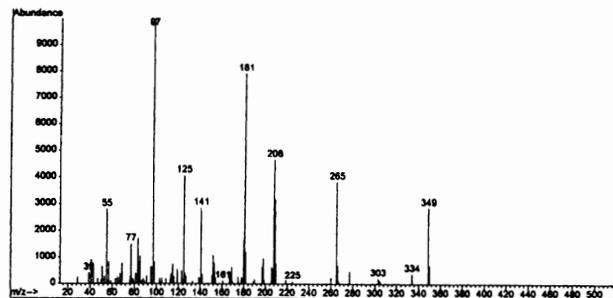


Fig. 4. Mass Spectrum of Fenpropathrin by GC/MS
GC/MS Conditions : Column DB-5MS (0.25mm i.d. \times 30m, Film thickness 0.25 μm) ; Oven temperature 50 $^{\circ}\text{C}$ (1min)-25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -125 $^{\circ}\text{C}$ -10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -300 $^{\circ}\text{C}$ (6.5min) ; Injector temp 250 $^{\circ}\text{C}$; Interface temp 280 $^{\circ}\text{C}$; Ionization voltage 70eV

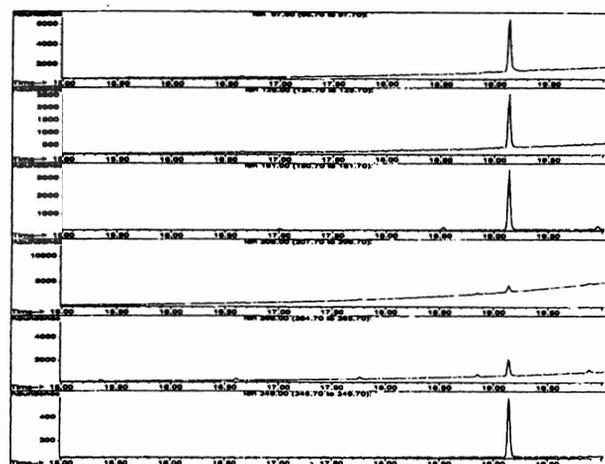


Fig. 5. SIM Chromatograms of Fenpropathrin by GC/MS
Injection volume : 0.01 ppm, 1 μl

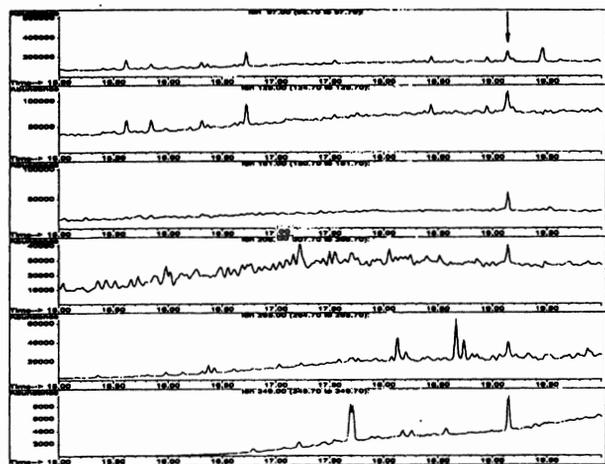


Fig. 6. SIM Chromatograms of Nectarine Extra Spiked with 0.01 $\mu\text{g/ml}$ of Fenpropathrin by GC/MS

定を行った。標準品のマススペクトルをFig. 4に示した。添加回収試験で作製したトマト及びピーマンなどからも同様のマススペクトルが得られ、フェンプロパトリンを十分確認できた。しかし、添加濃度が0.01 $\mu\text{g/ml}$ であるネクタリン及び落花生ではマススペクトルを得るのは困

難であった。そこで、SCAN法に比べて高感度で、かつ夾雑物の影響が少ないSIM法³⁾を用いた測定を試みた。フェンプロパトリンのフラグメントイオンのうち、強度の大きいm/z97, 125, 181, 208, 265及び349をモニターイオンとして測定を行った。Fig. 5に標準品のマスクロマトグラムをFig. 6にネクタリン試料溶液のマスクロマトグラムを示した。当該保持時間のマスクロマトグラムは非常に類似しており、フェンプロパトリンを確認できた。より低濃度の検出に際しては、試験溶液を濃縮後にGC/MSでの測定を行うなど、誤認防止に留意する必要があると考える。

ま と め

既存公定試験法を応用した農作物中のフェンプロパトリンの分析法について検討した。公定試験法のうちBHC, DDT, エンドリン, ジコホール等9種の農薬試験法の応用を試みたところ、12種の農作物を用いた添加

回収試験で回収率は74.8~99.0%と良好で、また定量を妨害するようなピークも認められなかった。よって本試験法を利用することでフェンプロパトリンを含めた10種の農薬を同時に分析することができ、分析の省力化を図ることができた。

本研究の一部は国立医薬品食品衛生研究所の委託により実施した。

文 献

- 1) 農薬ハンドブック1998年版編集委員会：農薬ハンドブック1998年度版, 100-101, 1998, 社団法人日本植物防疫協会, 東京.
- 2) 厚生省告示：第237号, 平成11年11月22日.
- 3) 川崎勝, 福原克治, 内山貞夫：食衛誌, **35**, 479-496, 1994.