

## 公定試験法を応用した農産物中オキサジキシル等 含窒素系農薬 8 種類の分析

田村 康宏<sup>\*</sup>, 高野 伊知郎<sup>\*</sup>, 小林 麻紀<sup>\*</sup>, 富澤 早苗<sup>\*</sup>, 立石 恭也<sup>\*</sup>  
酒井 奈穂子<sup>\*</sup>, 上條 恭子<sup>\*</sup>, 永山 敏廣<sup>\*\*</sup>, 鎌田 国広<sup>\*</sup>

### The Quantitative Analysis of 8 Organonitrogen Pesticides (Oxadixyl etc.) in Agricultural Products by Using the Examination Method Shown in Japanese Food Sanitation Law

Yasuhiro TAMURA<sup>\*</sup>, Ichiro TAKANO<sup>\*</sup>, Maki KOBAYASHI<sup>\*</sup>, Sanae TOMIZAWA<sup>\*</sup>  
Yukinari TATEISHI<sup>\*</sup>, Naoko SAKAI<sup>\*</sup>, Kyoko KAMIJO<sup>\*</sup>, Toshihiro NAGAYAMA<sup>\*\*</sup>  
and Kunihiro KAMATA<sup>\*</sup>

An method for analyzing 8 pesticides (benalaxyl, carfentrazone-ethyl, fenbuconazole, fenothiocarb, fluacrypyrim, metalaxyl, oxadixyl and tolfenpyrad) in agricultural products has been developed by modifying the examination method shown in the Japanese Food Sanitation Law.

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

Recoveries of 8 pesticides, spiked in all crops (apple, lemon, rice, spinach, tomato) at the 0.1 ppm level, were ranged from 61.7 to 106.1 %. The detection limit of each pesticide was 0.01 ppm.

**Keywords :** 含窒素系農薬 organonitrogen pesticides, 農作物 agricultural products, アルカリ熱イオン化検出器(FTD)付きガスクロマトグラフ装置 gas chromatograph-flame thermionic detector (GC-FTD), 公定試験法 examination method shown in Japanese Food Sanitation Law

### 緒 言

平成 15 年 5 月に公布された食品衛生法等の一部を改正する法律<sup>1)</sup>により新設が予定されている食品衛生法第 11 条 3 項に基づき, 農作物中の残留農薬基準にポジティブリスト制が導入されることになった。現在, 基準の設定されていない農薬については公布後 3 年以内に基準を設定することになっており, これら農薬の残留試験法の開発が急務となっている。厚生労働省の公定試験法は, 物理化学的性質など農薬の特性に合わせたグループ別試験となっており, 新たに基準が設定される農薬についても特性が類似していれば, 公定試験法を適用して測定することが可能であると考えられる。そこで今回, 基準が未設定である含窒素系農薬 8 種類の試験法作成にあたり, 公定試験法の適用について種々検討した結果を報告する。

### 実 験 方 法

#### 1. 試料

市販のトマト, りんご, ほうれんそう, レモン及び玄米を

用いた。

#### 2. 試薬

農薬標準品: オキサジキシルは和光純薬工業(株)製, カルフェントラゾンエチル, トルフェンピラド及びフルアクリピリムは林純薬工業(株)製, フェンブコナゾール及びベナラキシルは Dr.Ehrenstorfer GmbH 社製, フェノチオカルブは関東化学(株)製及びメタラキシルは Ridel-de Hean 社製の残留農薬試験用を用いた。

農薬標準溶液: 各農薬標準品をそれぞれアセトンに溶解し 1000  $\mu\text{g/mL}$  の標準原液を調製し, *n*-ヘキサンで適宜希釈して用いた。

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用いた。

シリカゲルミニカラム: Sep-pak<sup>®</sup> Plus Silica(充填量 690 mg)をあらかじめアセトン・*n*-ヘキサン(1:1) 10 mL でコン

\* 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

\* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health  
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

\*\* 東京都健康安全研究センター環境保健部

ディシヨニングした後使用した。

### 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：FTD)

(2) ガスクロマトグラフ-質量分析計：Agilent 社製 6890/5973

### 4. 分析方法

カルフェントラゾンエチル，トルフェンピラド，フェノチオカルブ，フェンブコナゾール，フルアクリピリム，ペナラキシル及びメタラキシルは公定試験法「アラクロール等試験法<sup>2)</sup>」を一部改良し，またオキサジキシルは公定試験法「トリシクラゾール試験法<sup>3)</sup>」に従った。試料溶液の調製方法を Fig. 1 及び 2 に示した。またそれぞれの試験法の GC 条件は以下の通りである。

#### カルフェントラゾンエチル等 7 農薬試験法

カラム：DB-5(30 m×0.25 mm i.d.，膜厚 0.25 μm)，J&W 社製，カラム温度：160 (1分) 10 /分 190 (1分) 2 /分 210 (2分) 5 /分 240 10 /分 300 (6分)，注入温度：210，検出器温度：210，注入方法：スプリットレス，注入量：1 μL

#### オキサジキシル試験法

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

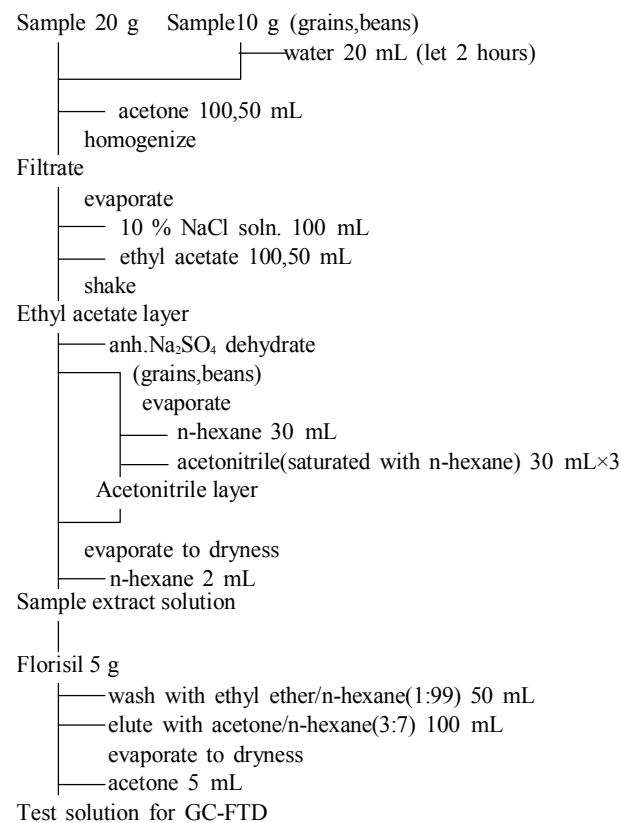


Fig. 1. Analytical Method for Benalaxyl, Carfentrazone-ethyl, Fenbuconazole, Fenothiocarb, Flucrypyrim, Metalaxyl and Tolfenpyrad

J&W 社製，カラム温度：50 (2分) 10 /分 240 (10分)，注入温度：230，検出器温度：230，注入方法：スプリットレス，注入量：1 μL

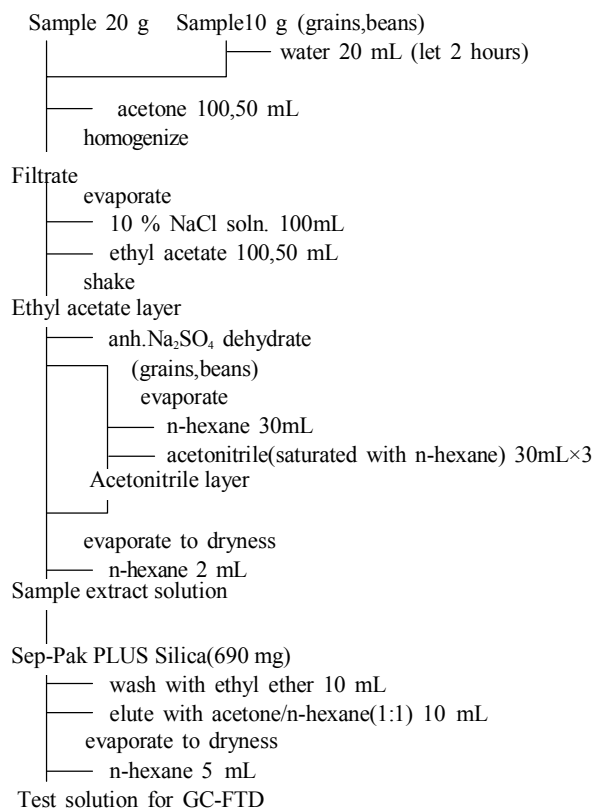


Fig. 2. Analytical Method for Oxadixyl

### 結果及び考察

#### 1. 公定試験法「アラクロール等試験法」の適用

今回検討対象とした含窒素系農薬であるオキサジキシル，カルフェントラゾンエチル，トルフェンピラド，フェノチオカルブ，フェンブコナゾール，フルアクリピリム，ペナラキシル及びメタラキシルは，いずれも脂溶性で分析に影響を及ぼすような官能基の存在もなく，アラクロール等の含窒素系農薬と特性が類似している。そこで，これら農薬の分析法作成にあたり，公定試験法における含窒素系農薬のグループ試験法である「アラクロール等試験法」が適用できるか検討した。

#### 1) 試験溶液の調製

本法の試験溶液調整法はアセトンで抽出し，酢酸エチルに転溶後，精製はフロリジルカラムを用い，エーテル・*n*-ヘキサン(1:99)50 mL で洗浄し，アセトン・*n*-ヘキサン(3:7)50 mL で溶出させる方法である。そこで各農薬標準溶液を 10%塩化ナトリウム溶液に添加して本法に従い操作し，転溶操作及び精製操作における回収率をそれぞれ求めた。メタラキシル及びオキサジキシルを除いて 90%以上の回収が得られた。メタラキシル及びオキサジキシルは転溶操作では高回収率が得られたものの，精製操作では回収率がそれぞれ 60.3%，20.4%と低く，フロリジルカラムから

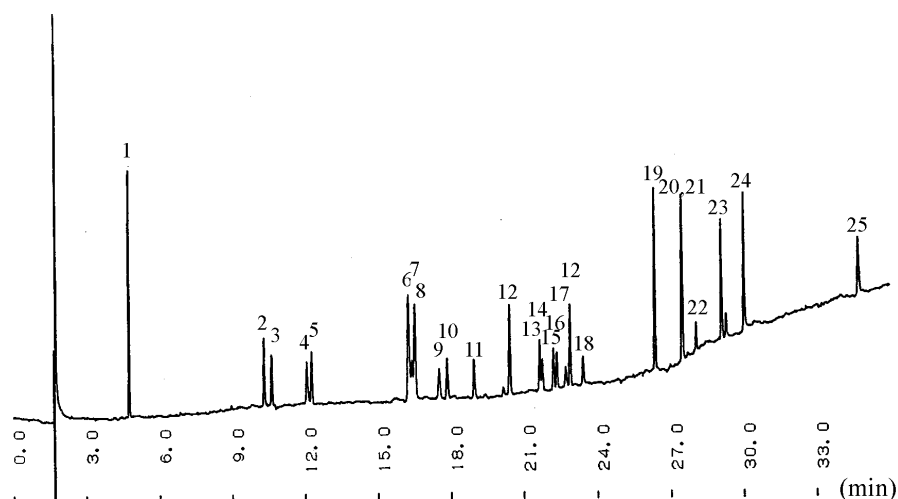


Fig. 3. Gas Chromatogram of 25 Pesticide Standard

1. Isoproc carb, 2. Alachlor, 3. Metalaxyl, 4. Metolachlor, 5. Diethofencarb, 6. Paclobutrazol, 7. Butachlor,
8. Fenothiocarb, 9. Flutolanil, 10. Pretilachlor, 11. Kresoxim-methyl, 12. Pyriminobac-methyl,
13. Flucacrypyrim, 14. Mepronil, 15. Benalaxyl, 16. Carfentrazone-ethyl, 17. Lenacil, 18. Thenylchlor,
19. Tebufenpyrad, 20. Pyriproxyfen, 21. Mefenacet, 22. Fenarimol, 23. Bitertanol, 24. Fenbuconazole,
25. Tolfenpyrad

完全に溶出されていないと考えられた。そこで溶出溶媒の液量やアセトン含有量を変化させるなど種々検討したところ、メタラキシルはアセトン・*n*-ヘキサン(3:7) 100 mLでほぼ完全に溶出された。しかし、オキサジキシルはアセトン・*n*-ヘキサン(3:7)では溶出が困難であり、完全に溶出させるにはアセトン・*n*-ヘキサン(1:1) 100 mLが必要であった。

以上の結果より今回検討対象とした8農薬のうち、カルフェントラゾンエチル、トルフェンピラド、フェノチオカルブ、フェンブコナゾール、フルアクリピリム及びベナラキシルの6農薬は本法をそのまま適用できることが、メタラキシルについては精製時の溶出溶媒を50 mLから100 mLにすることにより適用できることがわかった。

## 2) GC分析条件

「アラクロール等試験法」が適用可能である7農薬を本法と同一条件で測定したところ、260 までの昇温ではトルフェンピラドのピークが出現しなかった。そこで300まで昇温をしたところ35分付近にピークが出現した。この条件でのクロマトグラムをFig. 3に示した。これら7農薬とアラクロール等18農薬との分離は良好であった。また、ほうれんそうなどの実試料を用い、精製時の溶出溶媒量を増やしたことによるクロマトグラム上での夾雑ピークの出方を確認したところ、Fig. 4に示すように測定を妨害するようなピークの出現は認められなかった。

## 2. 公定試験法「トリシクラゾール試験法」の適用

オキサジキシルはフロリジルに強く吸着し、「アラクロール等試験法」の適用ができなかった。そこで、他の公定試験法を検索したところ、オキサジキシルと同様にフロリジルへの吸着性が強い含室素系農薬<sup>4)</sup>を対象にした「トリシクラゾール試験法」を見出した。この試験法の抽出溶液調製方法は「アラクロール等試験法」とほぼ同様であるが、

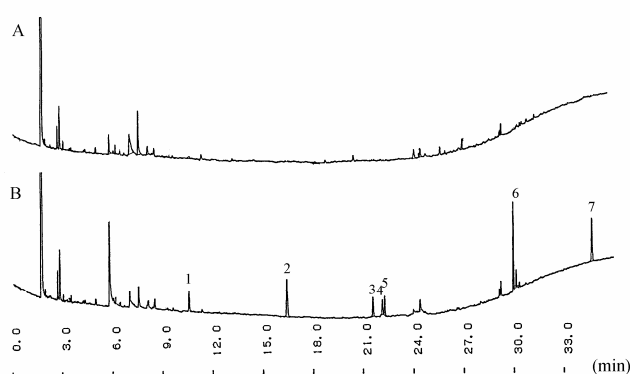


Fig. 4. Gas Chromatogram of Spinach Extract(A) and Extract of Spinach Spiked with 7 Pesticides at 0.1ppm(B).  
1. Metalaxyl, 2. Fenothiocarb, 3. Flucacrypyrim, 4. Benalaxyl, 5. Carfentrazone-ethyl, 6. Fenbuconazole, 7. Tolfenpyrad

精製にシリカゲルミニカラムを用いている。そこでこの精製方法がオキサジキシルに適用できるか検討するため、標準溶液をカラムに負荷し、「トリシクラゾール試験法」の精製方法に従い操作し、回収率を求めたところ、95.1%と良好であった。さらにGC分析条件も変更することなく測定でき、「トリシクラゾール試験法」がオキサジキシルの分析に適用できることが確認できた。標準品のクロマトグラムをFig. 5に示した。

## 3. 添加回収試験

各農薬標準溶液をトマト、りんご、ほうれんそう、レモン及び玄米に添加し、添加回収試験を行った。添加量は試料中濃度が0.1 µg/gとなるように添加し、3回試行したところ回収率の平均値は61.7~106.1%で概ね良好な結果であった(Table 1)。また、どの作物も試料由来の夾雑ピークによる影響は見られなかった。本試験法における定量限界は0.01 ppmであった。

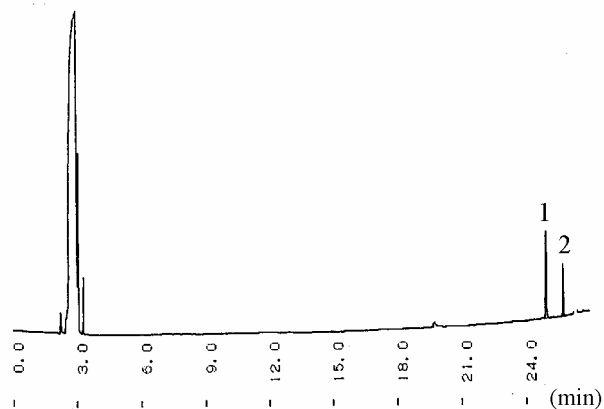


Fig. 5. Gas Chromatogram of Tricyclazole(1) and Oxadixyl(2)

## ま と め

公定試験法を応用した農作物中のオキサジキシル等含窒素系農薬 8 種類の分析法について検討した。オキサジキシルは公定試験法「トリシクラゾール試験法」が、カルフェントラゾンエチル,トルフェンピラド,フェノチオカルブ,フェンブコナゾール,フルアクリピリム,ベナラキシル及びメタラキシルは公定試験法「アラクロール等試験法」を一部改良して適用できることが判った。5 種の農作物を用いた添加回収試験で回収率は 61.7~106.1 %と概ね良好であり,定量を妨害するようなピークは認められなかった。

(本研究の概要は第 40 回全国衛生化学技術協議会年会平成 15 年 11 月で発表した。)

Table 1. Recoveries of 8 Pesticides Spiked in Samples

	Recovery (C.V) (%) (n=3)				
	Tomato	Apple	Spinach	Lemon	Rice
Benalaxyl	87.1 (6.7)	76.7 (6.6)	90.9 (4.7)	77.9 (10.0)	86.1 (2.0)
Carfentrazone-ethyl	89.1 (9.9)	82.5 (4.8)	92.9 (8.4)	80.9 (13.1)	93.7 (4.4)
Fenbuconazole	102.0 (10.0)	79.4 (4.0)	61.7 (7.0)	76.4 (14.8)	76.1 (13.3)
Fenothiocarb	83.8 (7.8)	63.3 (1.3)	77.1 (9.3)	77.0 (13.0)	86.8 (0.9)
Fluacrypyrim	98.9 (8.0)	86.3 (1.5)	90.2 (6.0)	80.9 (11.9)	94.2 (1.4)
Metaxyl	106.0 (4.5)	86.7 (9.3)	98.8 (4.6)	82.5 (3.8)	79.8 (10.0)
Oxadixyl	106.1 (7.5)	90.6 (9.2)	81.4 (4.5)	95.8 (10.1)	95.9 (1.6)
Tolfenpyrad	88.1 (5.8)	70.9 (1.0)	81.0 (2.2)	79.3 (12.4)	74.7 (1.7)

## 文 献

- 1) 平成 15 年法律第 55 号,平成 15 年 5 月 30 日。
- 2) 厚生省告示:第 237 号,平成 11 年 11 月 22 日。
- 3) 厚生省告示:第 221 号,平成 8 年 9 月 2 日。
- 4) 食品衛生検査指針 残留農薬編,572-576,2003,日本食品衛生協会,東京。