

プロパルギートのスクリーニング法の検討

山口県衛生公害研究センター
田坂美和子・岡日出生

Screening Method of Propargite

Miwako TASAKA, Hideo OKA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

はじめに

有機イオウ系殺虫剤プロパルギート (PG) の残留基準及び分析法は、食品衛生法で定められておらず、分析に際し、参考となるものは米国農薬分析マニュアル¹⁾中に記載されているが、操作が煩雑で食品の種類により分析法も異なるという難点がある。

食品中の残留農薬分析法は、多成分の一斉分析がスクリーニング法の主流となっており²⁻⁶⁾、著者らは、有機イオウ系農薬のスクリーニングに用いている分析法を改良し、PG分析に適用することが可能か検討し、良好な結果を得た。

また、この方法を用いて県内産農作物の実態調査を行った。

実験方法

1 材料

平成5年度産のたまねぎ、ほうれんそう及びみかんを用いた。

2 試薬

PG標準原液：プロパルギート (林純薬株式会社製) 10mgをアセトン50mlに溶かして標準原液とした。

n-ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用。

塩化ナトリウム、リン酸：試薬特級。

セルロース末：ナカライテスク株式会社製

セップ・バックフロリジル：ウォーターズ社製

3 装置

ガスクロマトグラフ：島津製作所製GC-5A (キャピラリー仕様) に改造) 炎光光度計型検出器付き (Sフィルター)

4 試料の調製

たまねぎ及びほうれんそうは等量の3%リン酸溶液を加え、みかんはそのままミキサーで均一にし、試料とし

た。

5 試験溶液の調整

均一にした試料100gを分液ロートに秤取し、セルロース粉末10g、アセトン100mlを加え10分間振とうした後、吸引ろ過した。残渣にアセトン100mlを加え、同様の操作を繰り返し、ろ液を合わせた。ろ液を40℃以下の水浴中で約50mlに減圧濃縮した。これに15%塩化ナトリウム溶液150ml及びジクロロメタン150mlを加え5分間振とうした。2層に分離後、ジクロロメタン層を分取し、水層にジクロロメタン100mlを加え同様の操作を繰り返した。ジクロロメタン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧溜去し、少量の残渣は窒素ガスを吹き付け乾固した。これをアセトン2.5mlで溶かし検液とした。

検液0.5mlをセップ・バックフロリジルに負荷し、カートリッジに窒素ガスを通気して溶媒を完全に除去した。これを5%アセトン含有ヘキサン5mlで展開し、溶出液を濃縮乾固し、残渣をアセトン0.5mlに溶かし、ガスクロマトグラフィー用試験溶液とした。

6 ガスクロマトグラフィーの条件

カラム：ULTRA ALLOY-1, 0.5mmID×30m×0.5μm

カラム温度：130° (2分) -10°/分-270° (5分)

注入口温度：270°

検出器温度：290°

キャリアーガス：窒素10ml/分

空気流量：35ml/分

7 検量線

PG標準原液をアセトンで2~10μg/mlに希釈した溶液2μlをガスクロマトグラフに注入し、得られたクロマトグラフのピーク高を求め、絶対検量線法により検量線を作成した。

検量線は2~20μg/mlの範囲で良好な直線性を示した。

結果及び考察

1 3%リン酸溶液がPGに及ぼす影響の検討

材料を均一化する際、水を加えなければ困難なものがある。また水を加えて均一化したものをろ過すると粘度が増し長時間を要することや、これを直接抽出すると、酵素の働きにより妨害ピークが多数出現し、定量困難になることがある。

長南^{7,8)}はたまねぎを凍結した後、3%リン酸溶液を加えて均一化することにより、酵素活性を抑えている。

著者らは、PG分析にこの方法が適用できるか、水及び3%リン酸溶液にPG標準溶液を添加し、定量した結果、両者には差は見られず、3%リン酸溶液はPG定量に影響を与えなかった。

したがって、酵素活性を抑える必要のあるものや、そのままでは均一化が困難な材料に対しては、水に替えて3%リン酸溶液を用いた。

2 カラムクロマトグラフィーの検討

農薬のクリーンアップとして公定法では内径1~2cmのカラムにシリカゲルやケイ酸マグネシウムなどの充填剤を詰め、クロマトグラフィーを行う方法⁹⁾が採用されているが、充填剤のロット間の差、多量の溶媒が必要、操作時間が長くなる等スクリーニングには難点が多い。そこでセップ・パックフロリジルによる精製が可能か、カラム負荷量、溶出溶媒について検討した。その結果、カラム負荷量は0.5ml以下で、窒素ガスを通気し、完全に溶媒を除去した後、5%アセトン含有ヘキサン3mlで溶出することにより、95%以上の回収率が得られることが判った。

その時の溶出パターンを図1に示した。

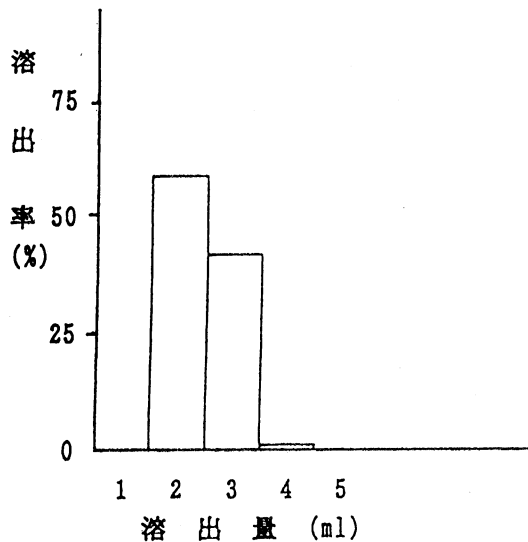


図1 セップ・パックフロリジルによるプロパルギートの溶出パターン

3 ガスクロマトグラフィー条件の検討

島津GC-5A型ガスクロマトグラフはパックドカラム仕様であり、カラム充填剤としてOV-17, SE-30, DC-200等を使用してPGの分析を行ったが、感度や分離状況が悪く使用できなかった。そこでワイドボアキャピラリーカラム (0.53mmID×30m) が使用できるように改造し、OV-1701及びULTRA ALLOY-1を用いて検討した。その結果、OV-1701は分離は良好であるが感度が悪く (最少検出量: 5 µg), PGの分析には向かなかった。ULTRA ALLOY-1は感度、分離状態も良かった。そのときのPGのクロマトグラムを図2に示した。

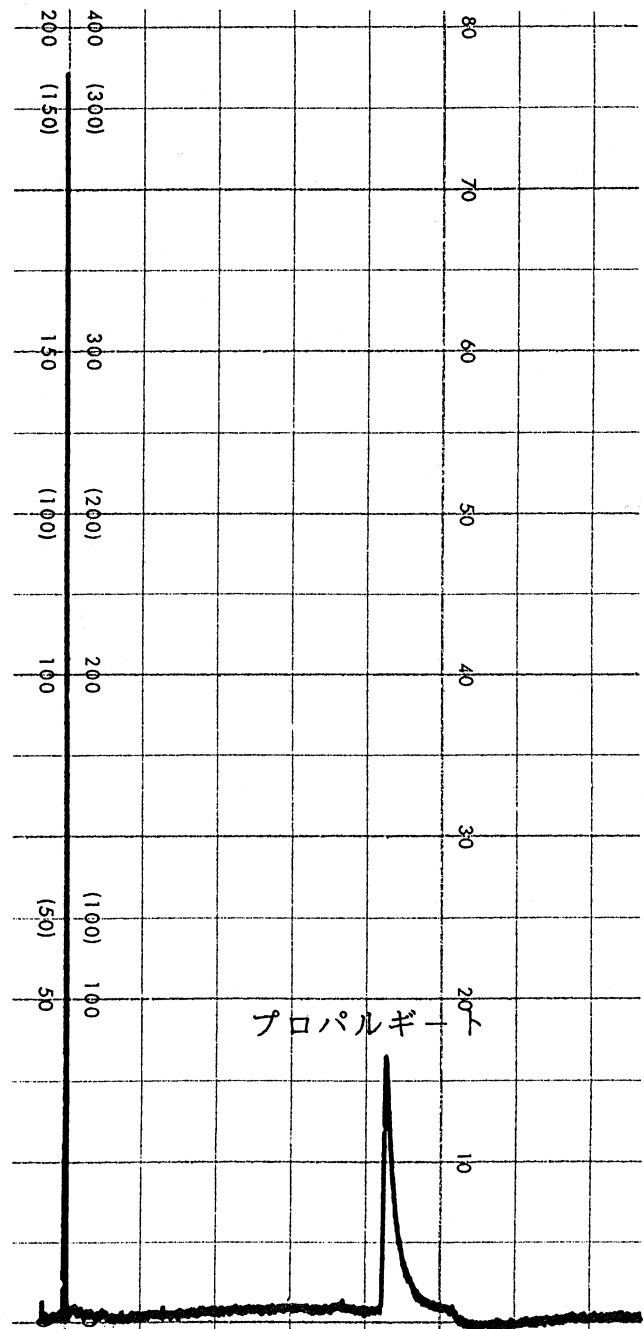


図2 ガスクロマトグラム

4 添加回収試験

ほうれんそう、みかん及びたまねぎにPG 1 μg 及び 5 μg を添加し、上述の方法により定量した。

ほうれんそう及びみかんは色素量が多く、カラム処理しても一部色素が溶出したが、クロマトグラム上には妨害とならなかった。

たまねぎのカラムを通すことにより、妨害ピークのほとんどは除去された。しかし、カラム負荷後窒素ガスを通気し、完全に溶媒を除去しないと妨害ピークが出現した。

回収率は表1に示した。いずれも65%以上の回収率が得られ、スクリーニングに使用できるものと考えられる。

表1 プロパルギード添加回収試験結果

作物名	添加量 (μg)	回収率 (%)			平均
		1	2	3	
ほうれんそう	1	73.5	72.4	74.3	73.4
	5	85.3	84.6	82.3	84.1
みかん	1	82.5	84.3	83.2	83.3
	5	89.2	91.3	90.7	90.4
たまねぎ	1	68.2	67.8	65.2	67.1
	5	73.5	75.4	72.1	73.7

6 実態調査

本法により県内産作物の、だいこん、はくさい、キャベツ、たまねぎ、ねぎ、にんじん、かぼちゃ、ほうれんそう、みかん、りんご、なし及びかきの12種各4検体についてPGの実態検査を行った。その結果、いずれの検体からもPGは検出されなかった。

まとめ

- 1 未規制の農薬の1つで果菜類に比較的多用されている有機イオウ系殺虫剤であるPGのスクリーニング分析法を検討した。
- 2 試料を均一にする時、水に代えて3%リン酸溶液を加える方法を採用した。
- 3 作物からPGをアセトンで抽出し、ジクロロメタンに転用した後、セップ・パックフロリジルで精製することにより65%以上の回収率が得られ、スクリーニング法として利用可能であった。
- 4 山口県内産作物12種48検体についてPGの実態調査を行った結果、いずれの検体からも検出されなかった。
- 5 本法による検出限界は0.05ppmであった。

文 献

- 1) Pesticide Analytical Manual. Vol II
Pesticide Reg. Sec, 180, 259
- 2) 外海泰秀ほか：衛生化学, **36**, 349~357 (1990)
- 3) 外海泰秀ほか：食衛誌, **33**, 449~457 (1992)
- 4) 宮田昌弘他：食衛誌, **34**, 496~507 (1993)
- 5) Kumiko SASAKI et al. : J. Assoc. Off. Anal. Chem. **70**, 460~464 (1987)
- 6) Patrick T. Holland. et al. : Journal Of AOAC International. **77**, 79~86 (1994)
- 7) 長南隆夫：食衛誌, **33**, 543~547 (1992)
- 8) 長南隆夫：食衛誌, **34**, 532~534 (1993)
- 9) 厚生省生活衛生局食品化学課監修：残留農薬分析法 Draft. 東京, 社団法人 日本食品衛生協会, 4~175 P. 1985