

農産物中のクロロタロニル, キャプタン, カプタホール, ジクロフルアニド及びホルペットの分析法の検討

本村 秀章・西川 徹・馬場 強三・益田宣弘

Studies on Determination of Chlorothalonil, Captan, Captafol, Dichlofluanid and Folpet in Agricultural Products

Hideaki MOTOMURA, Toru NISIKAWA, Tsuyomi BABA and Nobuhiro MASUDA

A method for the determination of chlorothalonil, captan, captafol, dichlofluanid and folpet in agricultural products was studied. These pesticides were extracted with acetone under the acid condition which was made by adding phosphoric acid, re-extracted with ethyl acetate-n-hexane (1:4), purified with an ENVI-Carb/LCNH2 mini-column and analyzed by GC-ECD. Recoveries of chlorothalonil, captan, captafol, dichlofluanid and folpet from samples spiked at 0.02~0.04 $\mu\text{g/g}$ were 85.1~98.3, 93.8~95.6, 85.7~101.6, 86.3~94.8 and 57.7~64.1%, respectively. These pesticide residues in 61 agricultural products were investigated by this method, and as the result, chlorothalonil was detected in celery (0.13 $\mu\text{g/g}$).

Key words : chlorothalonil, captan, captafol, dichlofluanid, folpet, agricultural products

キーワード:クロロタロニル, キャプタン, カプタホール, ジクロフルアニド, ホルペット, 農産物

はじめに

クロロタロニル, キャプタン及びカプタホールは, ホモジナイズする際, 植物成分によって分解することが知られており, ^{1)~5)} リン酸を加えたものを検体としているため, 当所の一斉分析法とは, 別系統で検査を行っている。また, 検査方法についても, 当所の一斉分析法では, 精製に ENVI-Carb を用いアセトン-n-ヘキサン(1:1)で溶出を行っているため, クロロタロニルが溶出されにくい。溶出溶媒をトルエン-アセトニトリル(1:3)で行うとクロロタロニルが溶出されやすくなることから⁶⁾, 今回, 精製に ENVI-Carb/LCNH2 を用い溶出溶媒をトルエン-アセトニトリル(1:3)で行う方法について検討したので報告する。

また, ジクロフルアニド及びホルペットについては, 当所の一斉分析法によるばれいしよとトマトへの添加回収実験では良好な結果であったので, 有機塩素系農薬の対象農薬としているが, これらの農薬も植物中の成分によっては分解することが知られている。そこで, この2農薬についても併せて検討を行ったので報告する。

調査方法

1. 試料

添加回収実験には, 長崎県内で購入したばれいしよ, ほうれん草, キャベツ, みかん及び玄米を使用した。実態調査に用いた試料は, 平成16年5月~11月に当所に搬入された国内産48検体, 輸入品12検体の農産物と当所で購入した玄米1検体の合計61検体を用いた。(表1)

2. 試薬等

標準品は市販の農薬標準品を用い, 有機溶媒等の試薬は残留農薬分析用を, リン酸は特級を使用した。

ミニカラム: ENVI-Carb/LC-NH2 6ml Tube (500mg/500mg)(スペルコ社製), Sep-Pak Plus florisil 及び Sep-Pak Plus silica(Waters 社製)

3. 装置及び測定条件

GC-ECD : (株)島津製作所製 GC-2010

カラム: DB-17 (内径 0.32mm,長さ 15 m,膜厚 0.25 μm ,J & W 社製)

カラム温度: 100 $^{\circ}\text{C}$ (2min)-5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -250 $^{\circ}\text{C}$ (5min)-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -280 $^{\circ}\text{C}$ (10min)

表1. 検査対象農産物

(国内産)
ばれいしょ(2), レタス(5), いちご(4), びわ(2), セロリ(2), キャベツ(4), アスパラガス(2), ねぎ(2), トマト(3)
きゅうり(2), たまねぎ(2), みかん(4), にんじん(2), はくさい(3), 大根(2), ほうれん草(5), ブロッコリー(2)
玄米(1)
(輸入品)
ブロッコリー(2), アスパラガス(2), さといも(2), いんげん(2), ネギ(2), えだまめ(1), にんにくの芽(1)

* ()内は検体数を示す

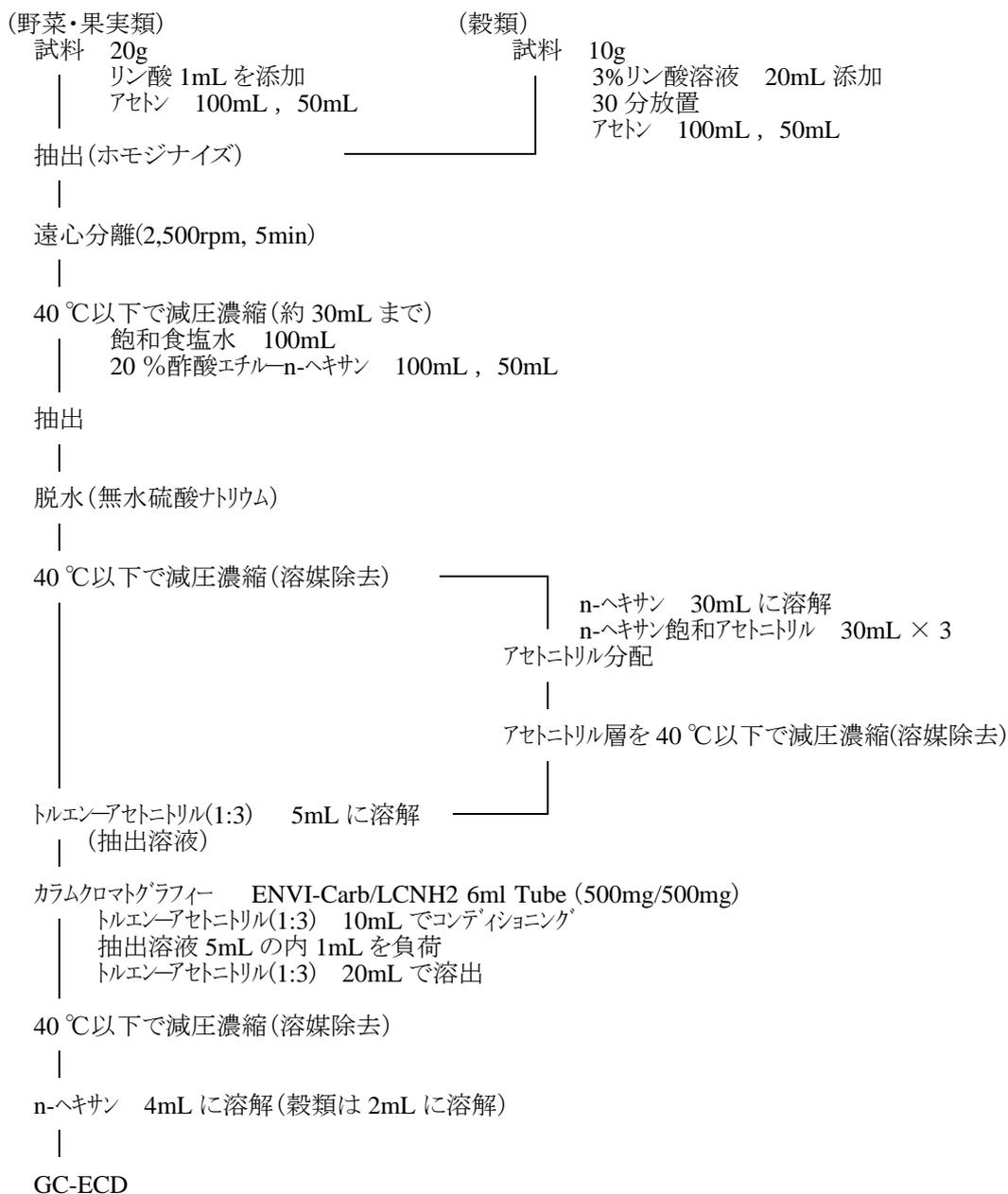


図1. 分析方法

注入口温度: 200 °C 検出器温度: 300 °C
 キャリヤーガス:ヘリウム, 80kpa(定圧モード)
 カラム: DB-5 (内径 0.25mm,長さ 30 m,膜厚 0.25
 μm,J & W 社製)
 カラム温度: 50 °C(1min)-25 °C/min-125 °C-10 °C/
 min-300 °C (6.5min)
 注入口温度: 200 °C 検出器温度: 300 °C
 キャリヤーガス:ヘリウム, 120kpa(定圧モード)

4. 検量線

各農薬 0.01 ~ 0.5μg/mL の標準溶液を調整し, 検量線標準液とした。

5. 添加回収実験

分析方法を図1に示した。

添加濃度は, クロロタロニル, キャプタン及びカプタホールは 0.02μg/g, ジクロフルアニド及びホルペットは 0.04μg/g とし, いずれも添加 30 分後分析を開始した。

6. 実態調査

図1に示す方法により調査を行った。なお, 農薬が検出された場合には, 再クリーンアップを行った後 GC/MS(SCAN)で確認を行った。

抽出溶液 5mL (アセトン:n-ヘキサン(1:1)溶液)

カラムクロマトグラフィー ENVI-Carb(250mg)
 アセトン-n-ヘキサン(1:1) 5mL でコンデューション
 抽出溶液 5mL の内 1mL を負荷
 アセトン-n-ヘキサン (1:1) 5mL で溶出(total:6mL)

濃縮・乾固 (N₂ パージ)

n-ヘキサン 1mL に溶解

カラムクロマトグラフィー Sep-Pak Plus florisisil
 アセトン,エーテル,n-ヘキサン 各 5mL でコンデューション
 上記液負荷
 60%エーテル-n-ヘキサン 15mL で溶出

40 °C以下で減圧濃縮(乾固)

n-ヘキサン 4mL に溶解

GC-ECD

調査結果及び考察

1. 検量線

いずれの農薬も相関係数は 0.997 以上で良好な直線性を示した。

2. 添加回収実験

表2に添加回収実験結果を示した。クロロタロニルは 85.1 ~ 98.3 %, キャプタンは 93.8 ~ 95.6 %, カプタホールは 85.7 % ~ 101.6 %, ジクロフルアニドは 86.3 ~ 94.8 % の回収率で, 相対標準偏差(RSD)は 10 % 以下で良好な結果であった。

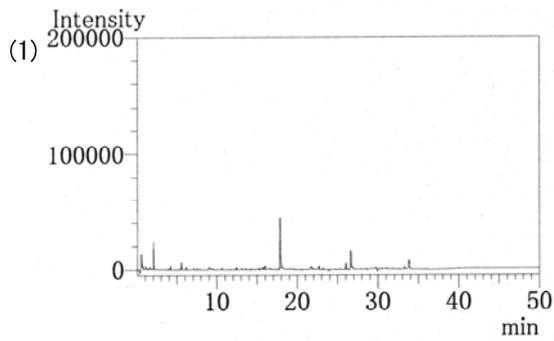
ホルペットは 57.7 ~ 64.1 % の回収率であったが, 通知法での検出限界は 0.01μg/g であり, スクリーニング

図2. 精製方法

法として本法を用いる場合, 感度的には特に問題ないと思われる。なお, ジクロフルアニド及びホルペットの混合標準液(0.04μg/mL)1mL を ENVI-Carb/LCNH2 に負荷し, 回収率を測定したところ, ジクロフルアニド 85% に対して, ホルペットは 57 % であった。添加回収実験でホルペットの回収率が 60 % 前後であった主な原因は, ENVI-Carb/LCNH2 への吸着によるものと思われるため, キャベツを用いて ENVI-Carb/LCNH2 におけるトルエン-アセトニトリル(1:3)の溶出量を 25mL にして添加回収実験を行ったが, 回収率は 63.7 % で改善されなかった。ばれいしよ, トマトでの当所の一斉

表2 添加回収実験結果

農薬名	添加量 (μg/g)	回収率(n=3)(RSD), (%)				
		ばれいしよ	ほうれん草	キャベツ	みかん	玄米
クロロタロニル	0.02	85.1(0.5)	91.7(5.3)	87.6(3.2)	87.1(7.4)	98.3(1.5)
キャプタン	0.02	94.8(4.9)	95.5(3.0)	95.6(2.7)	94.6(9.5)	93.8(2.2)
カプタホール	0.02	85.7(2.7)	94.7(1.9)	88.6(3.0)	101.6(4.5)	90.5(4.5)
ジクロフルアニド	0.04	92.9(2.8)	91.9(7.1)	90.4(3.9)	94.8(4.0)	86.3(0.6)
ホルペット	0.04	57.7(2.6)	64.1(5.7)	60.7(2.3)	62.3(4.8)	59.0(3.5)



- (1)ばれいしよ(無添加)
- (2)標準溶液(0.02 μ g/mL) ①クロロタロニル
②キャプタン ③カブタホール
- (3)標準溶液(0.04 μ g/mL) ④ジクロフルアニド
⑤ホルペット
- (4)ばれいしよ(①~③ 各 0.02 μ g/g 添加)
- (5)ばれいしよ(④, ⑤ 各 0.04 μ g/g 添加)

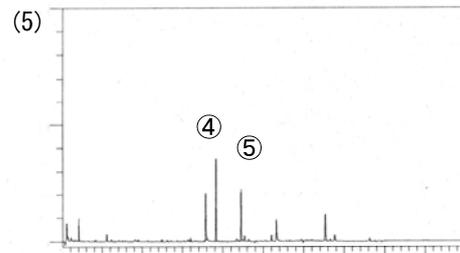
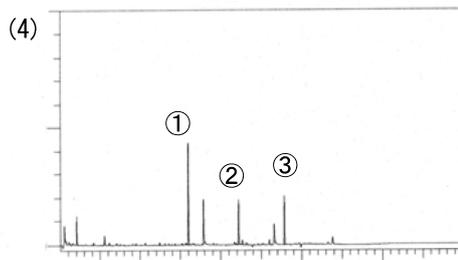
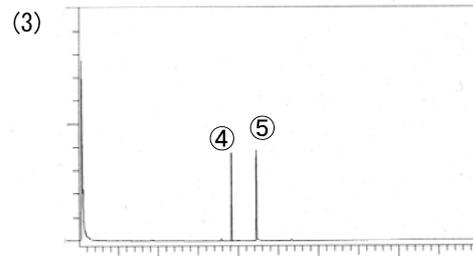
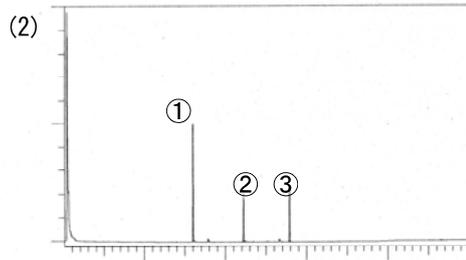
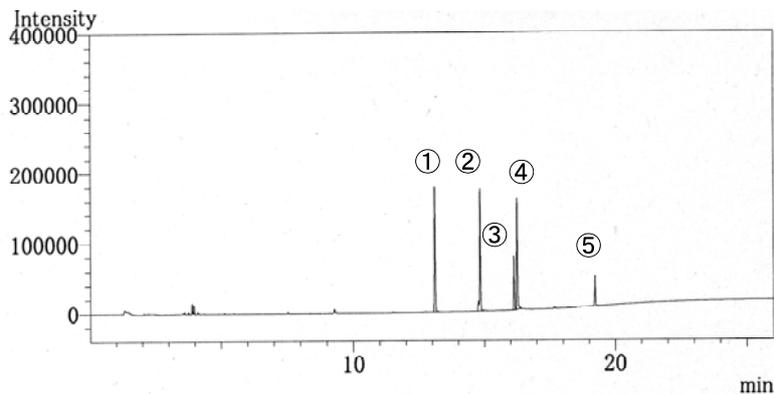


図3. 混合標準溶液及び添加回収実験で得られたガスクロマトグラム例



- ①クロロタロニル
- ②ジクロフルアニド
- ③キャプタン
- ④ホルペット
- ⑤カブタホール

- ①, ③, ⑤ 0.02 μ g/mL
- ②, ④ 0.04 μ g/mL

図4. 混合標準溶液(5農薬)のガスクロマトグラム

分析法の添加回収実験では、回収率は良好であったので、図2に示す一斉分析法と同じ精製法で、キャベツを用いて添加回収実験を行った。その結果を表3に示した。ホルペットの回収率は92.2%と良好な結果であり、回収率が70～120%の範囲であることが必要な場合等は、この精製法の応用が可能であると思われる。なお、この場合、ENVI-Carbの溶出にアセトン-n-ヘキサン(1:1)を使用したため、表3に示すとおりクロロタロニルの回収はndとなった。

なお、混合標準溶液とばれいしょの添加回収実験で得られたガスクロマトグラフ例を図3に示した。

GC-ECDにおける分離カラムは、当所の一斉分析法でDB-17(内径0.32mm,長さ15m)を使用しており、カラム等を交換することなく、引き続き3農薬(クロロタロニル、キャプタン及びカプタホール)の分析を行っている。この条件で2農薬(ジクロフルアニド、ホルペット)の分析を行うと、キャプタンとホルペットのピークが重なってしまう。農薬が検出された場合、確認はGC/MSで行うので分析上支障はないが、GC上、キャプタンとホルペットのピークを分離する必要がある場合は、DB-5(内径0.25mm,長さ30m)を使用すれば、図4のクロマトグラフに示すとおり両農薬の分離は可能であった。

表3 キャベツにおける添加回収実験結果

農薬名	添加量 ($\mu\text{g/g}$)	回収率(n=3)(RSD) (%)
クロロタロニル	0.02	nd
キャプタン	0.02	84.9(5.3)
カプタホール	0.02	90.5(2.7)
ジクロフルアニド	0.04	87.0(4.0)
ホルペット	0.04	92.2(4.1)

3. 実態調査

調査を行った61検体中、国内産のセロリからクロロタロニルが $0.13\mu\text{g/g}$ の濃度で検出されたが、基準値以下であった。

なお、Sep-Pak Plus silicaで再クリーンアップを行った後、GC/MS(SCAN)で確認を行った。

ま と め

今回、精製にENVI-Carb/LC-NH2 6ml Tube (500mg/500mg)を使用しクロロタロニル、キャプタン及びカプタホールの検討を行い、併せてジクロフルアニド及びホルペットについても、本法の適応を検討した。

クロロタロニル、キャプタン及びカプタホールについては、添加回収実験において良好な結果を得た。また、ジクロフルアニドについても良好な結果が得られたが、ホルペットについては、60%前後の回収率であった。しかしながら、スクリーニング法として考えた場合は、感度的には問題ないと思われた。

本法を用い61検体について調査を行ったところ、国内産のセロリからクロロタロニル $0.13\mu\text{g/g}$ 検出されたが、基準値以下であった。

参 考 文 献

- 1) 農薬残留分析法研究班編:最新農薬の残留分析法,中央法規出版(1995)
- 2) 残留農薬迅速分析法開発検討委員会,食品衛生研究,47(6),27～41(1997)
- 3) 根本了 他:国立医薬品食品衛生研究所報告,117,155～162(1999)
- 4) 小林裕子:食衛誌,42,J-331～J-336(2001)
- 5) 永山敏廣 他:食衛誌,44,126～131(2003)
- 6) 柴田吉有 他:食衛誌,39,241～250(1998)