

---

## 短報

---

### 玄米中のオキサジクロメホン及びフェノキサニルの残留分析法について

佐藤久美子, 岸 美智子, 佐藤修二

### Analysis method for Oxaziclofone and Fenoxanil in Brown rice

Kumiko SATO, Michiko KISHI, Shuji SATOH

#### はじめに

オキサジクロメホンは除草剤であり、フェノキサニルは殺菌剤である。2つの農薬とも比較的新しく、オキサジクロメホンは2000年8月17日、フェノキサニルは2000年12月21日環境省で残留試験法が告示されている。作物残留にかかる基準値において、オキサジクロメホンは米0.1ppm、フェノキサニルは米1ppmと定められている。環境省の残留試験法における精製法ではオキサジクロメホンはC<sub>18</sub>ミニカラムとフロリジルミニカラムが、フェノキサニルはシリカゲルミニカラムが用いられている<sup>1,2)</sup>。ミニカラムにおける精製は、溶媒量を減らすことができる利点があるが、ロットにより精製効率にばらつきが見られることが多く問題もある。今回、食品衛生法の試験法で従来から用いられている、液液分配とオープンカラムを用いた方法で検討を行い、良好な結果を得ることができたので報告する。

#### 方 法

##### 1 試料

玄米は、こしひかり3ロット(茨城産、新潟産、魚沼産)、ひとめぼれ1ロット(宮城産)について検討を行った。

神奈川県衛生研究所食品薬品部

〒241-0815 横浜市旭区中尾1-1-1

#### 2 試薬

オキサジクロメホンは和光純薬工業社製残留農薬試験用をフェノキサニルは日本農薬社製残留農薬試験用を用いた。アセトン、n-ヘキサン、ジエチルエーテル及び無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業社製残留農薬試験用を用いた。

カラムクロマトグラフィーに用いた担体は、和光純薬工業社製フロリジル PR を用い、開封後130°Cで12時間加熱後デシケーターで風乾後使用した。

#### 3 抽出法

抽出法については図1に示した。粉碎した試料10gに20mlの水を加え2時間放置した後、アセトンにて抽出を行い、濃縮、n-ヘキサン転溶、アセトニトリル分配による脱脂を行い抽出溶液とした。

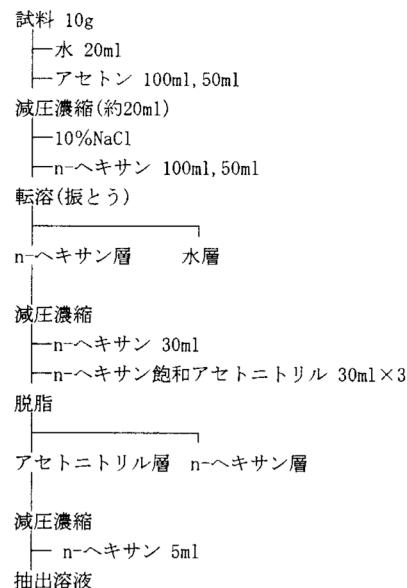


図1 オキサジクロメホン及びフェノキサニル抽出法

#### 4 精製法

精製法については図2に示した。カラムについてはフロリジル PR5g を内径15mm、長さ300mmのガラスカラムにn-ヘキサンにて湿式充填を行い、その上に無水硫酸ナトリウムを5g 積層して調製した。n-ヘキサン5mlで溶解した抽出溶液を負荷した後、エーテル・n-ヘキサン(15:85)50mlで洗浄し、アセトン・n-ヘキサン(15:85)100mlで溶出し、溶出液を濃縮後、アセトンで4mlに定容し、試験溶液とした。

#### 5 測定法

##### 5・1 定性及び定量

熱アルカリ型検出器付きガスクロマトグラフ(以下GC-FTDとする)を用いた。ピーク面積法、絶対検量線法により測定を行った。

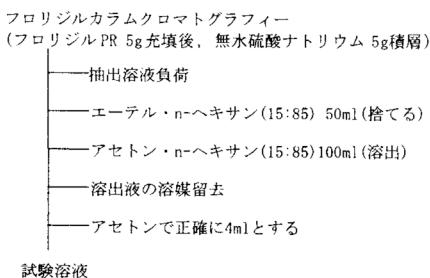


図2 オキサジクロメホン及びフェノキサニル精製法

装置：島津製作所製 GC-17A

カラム：J &amp; W社製 DB-17

(内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25μm)

注入口温度：220°C 検出器温度：280°C

ガス流量：キャリヤーガス(He) 2.4ml／分

水素：1.5ml／分 空気：160ml／分

マイクアップガス(He)：30ml／分

カラム温度(昇温分析)：

50°C(2分)→15°C／分→180°C(2分)→20°C／分→  
280°C(10分)

注入方式：スプリットレス法 注入量：2μl

## 5・2 確認試験

ガスクロマトグラフ質量分析計(以下 GC/MS とする)  
を用いてオキサジクロメホン及びフェノキサニルの確認を行った。

## 装置

ガスクロマトグラフ：アジレント社製 HP-6890

質量分析計：日本電子社製 Automass150

カラム：J &amp; W社製 DB-5

(内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25μm)

カラム温度：50°C(1分)→20°C／分→280°C(5分)

注入口温度：220°C

インターフェイス温度：250°C

イオン源温度：200°C

イオン化電圧：70eV

キャリヤーガス(He)：1.2ml／分

注入方式：スプリットレス法 注入量：2μl

## 5・3 定性・定量下限

(玄米) 定性下限(S/N=5) 定量下限(S/N=10)

オキサジクロメホン 0.01ppm 0.02ppm

フェノキサニル 0.005ppm 0.01ppm

## 6 添加回収試験

細切均一化した玄米10gに対し、オキサジクロメホン及びフェノキサニルを各1μg添加し、3回繰り返し試験を行った。

## 結果及び考察

## 1 検討結果について

抽出時の再抽出溶媒、脱脂操作、精製時の溶媒について検討を行った。(検討結果の回収率は以降、n=3、平均値±標準偏差とした)

再抽出溶媒については含窒素系農薬、有機リン系農薬で一般的に用いられる n-ヘキサンと酢酸エチル・n-ヘキサン(1:4)混液で比較検討を行ったところ、回収率が n-ヘキサンはオキサジクロメホン101.4±13.4%、フェノキサニル94.1±7.3%、酢酸エチル・n-ヘキサン(1:4)混液ではオキサジクロメホン106.9±7.8%、フェノキサニル103.3±4.3%で、いずれも良好な回収率を得ることができたが、実際に農産物に適用するにあたり、抽出後の妨害物質が少ないと考えられる n-ヘキサンを採用することとした。

脱脂操作については n-ヘキサン30mlに対する n-ヘキサン飽和アセトニトリル30ml の抽出回数について検討を行った(n=3)。1回目の抽出操作ではオキサジクロメホン79.2±6.6、フェノキサニル94.7±3.6%、2回目オキサジクロメホン6.4±0.9%、フェノキサニル3.9±0.4%で、3回目ではいずれも不検出であり、脱脂操作についてはいずれも2回の操作でアセトニトリル層に移行することがわかった。実際の操作では夾雑物等の原因によるエマルジョン生成の可能性等を考慮して、通常行われる3回抽出としたが、場合によっては回数を少なくすることも可能と考えられた。

精製操作についてはフロリジル PR を用い検討を行った。いずれもジエチルエーテル・n-ヘキサン混液では溶出せず、アセトン・n-ヘキサン混液で溶出された(表1)。

表1 フロリジルPRカラムによるオキサジクロメホン及びフェノキサニルの溶出パターン

	回収率(%)	
	オキサジクロメホン	フェノキサニル
F1(エーテル・ヘキサン 15:85)	ND	ND
F2(エーテル・ヘキサン 30:70)	ND	ND
F3(アセトン・ヘキサン 5:95)	101.3±2.2	ND
F4(アセトン・ヘキサン 15:85)	ND	105.6±4.5
F5(アセトン・ヘキサン 30:70)	ND	ND

(ND:不検出)

ガスクロマトグラフ条件については、いずれも含窒素農薬であるため窒素系化合物に選択性のある、GC-FTD の測定条件を検討した。オキサジクロメホンは注入口で熱分解し DCIM(N-methylene-1-(3,5-dichlorophenyl)-1-methylamine)を生じる<sup>3</sup>。今回測定した GC 条件下、標準溶液の測定時に生じた DCIM のピークは定量的であり、検量線も原点を通る直線性を示し、DCIM として測定することについて問題ないと考えられた。フェノキサニルも原点を通る直線性を示し、測定上問題ないと考えられた。GC 測定に用いるキャピラリーカラムは環

境省告示法に従い中極性の DB-17 を用いたところ、いずれもピーク形状、再現性ともに良好であった(図3)。

オキサジクロメホンが熱分解して生じた DCIM 及びフェノキサニルの GC/MS において得られたマススペクトルは DCIM においては  $m/z=161, 189$ 、フェノキサニルにおいては  $m/z=162, 189, 298, 328$  等に特有なイオンが検出された(図4, 5)。

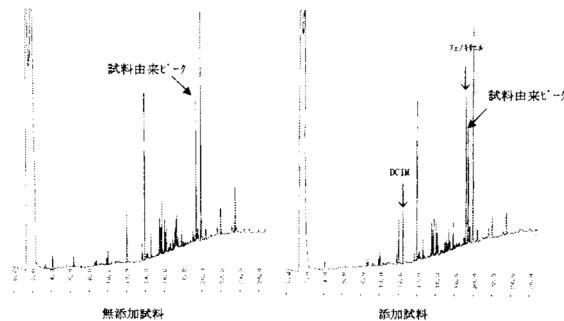


図3 玄米（新潟産コシヒカリ）のガスクロマトグラム

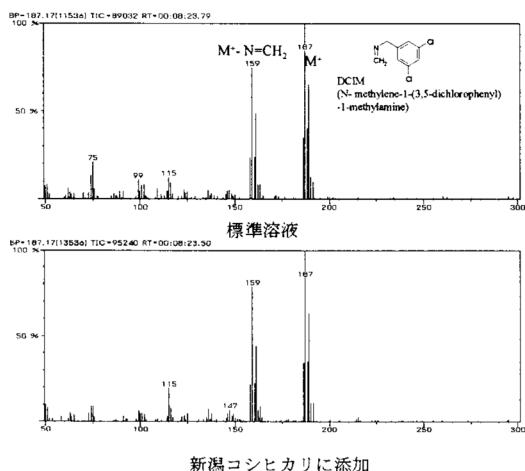


図4 DCIMのマススペクトル

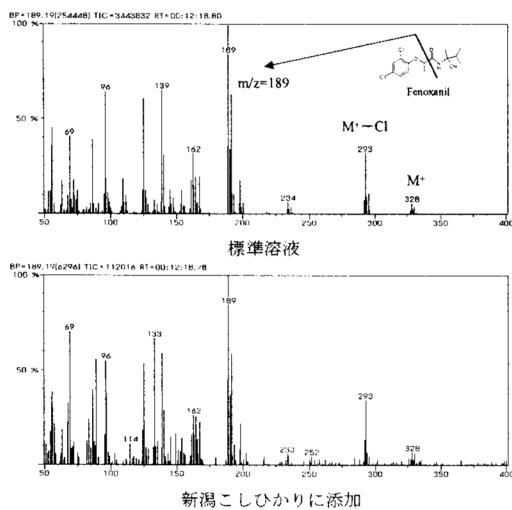


図5 フェノキサニルのマススペクトル

添加回収試験結果については米4ロットともに80%以上の良好な回収率を示した(表2)。無添加プランクについてはいずれの農薬も不検出であった。オキサジクロメホンについてはロットによって回収率に差が見られた。

表2 玄米におけるオキサジクロメホン及びフェノキサニルの添加回収試験結果

品目	回収率(%)	
	オキサジクロメホン	フェノキサニル
玄米(茨城産こしひかり)	92.9±0.8	98.5±0.9
玄米(魚沼産こしひかり)	87.6±2.1	99.4±3.3
玄米(新潟産こしひかり)	113.5±1.6	92.5±3.4
玄米(宮城産ひとめぼれ)	84.0±7.6	95.2±6.0

回収率が比較的高かったものについては、無添加プランクについて妨害ピークが見られなかったため、妨害ピークが重なったとは考えにくい。ピークに出ないマトリックス成分の影響も考えられた。オキサジクロメホンについては、今回ガスクロマトグラフを用い、オキサジクロメホンが熱分解して生じた DCIM を測定する方法を検討したが、検量線、添加回収率が良好なため、測定可能であると考えられる。フェノキサニルは添加回収試験においていずれのロットもばらつきの少ない良好な値を示した。直前に試料由來のピークが見られるため、カラムのコンディションには注意する必要があるものの、測定には問題ないと考えられた。

### まとめ

アセトン抽出、n-ヘキサン転溶、アセトニトリル・n-ヘキサン脱脂、フロリジルカラムによる精製操作（ジエチルエーテル・n-ヘキサン洗浄、アセトン・n-ヘキサン溶出）GC-FTD 測定によって、玄米中のオキサジクロメホン及びフェノキサニルは妨害の見られない良好なクロマトグラムを示し、添加回収試験も全てのロットで80%以上の回収率で良好であった。本試験法は、玄米について残留試験法として適用可能である。

### 文献

- 1) 改訂3版農薬登録保留基準ハンドブック 2000年追録、化学工業日報社「今日の農業」編集室 pp19-21(2001)
- 2) 藤崎 隆、菱田和己、佐藤信子、小松一裕：環境省より告示された農薬の作物残留分析法、第24回農薬残留分析研究会要旨集、p102(2001)
- 3) 上路雅子、小林裕子、中村幸二編：2002年度版残留農薬分析法、pp387-388、ソフトサイエンス社(2001)