

# 農薬製剤中におけるダイオキシン類の分析法の確立

柴田仁<sup>\*1</sup>、池長宙<sup>\*1</sup>、岩船敬<sup>\*1</sup>、廣瀬欣也<sup>\*2</sup>

Hitoshi SHIBATA, Ozora IKENAGA, Takashi IWAFUNE, Kinya HIROSE

(平成 18 年度実績)

## 要 約

農薬原体を用いたダイオキシン類分析法の検討により得られた知見を基に、農薬補助成分中ダイオキシン類の分析法を検討した。

今年度は、夾雑物除去のための前処理操作について検討し、目視又は秤量による確認試験を実施した。その結果、全 6 種類の補助成分に対して、硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィなど 5 種類の前処理操作を施すことにより十分な精製効果がみられた。

## はじめに

第 1 期中期計画において、農薬原体を用いた農薬中のダイオキシン類の分析法を検討したところであるが、農薬製剤を構成する原体以外の成分である農薬補助成分については、分析法の検討を実施していなかった。

そこで、農薬補助成分中のダイオキシン類の分析法を検討することとした。補助成分としては、ベンゼン環に塩素が結合している構造を持つ化学物質又は当該化学物質を含む混合物を対象とすることとし、6 種類の補助成分を入手した。これらの補助成分について、農薬原体の分析法検討で得られた知見を基に、ダイオキシン類の分析法を検討した。

## 調査研究方法

### 1. 概要

夾雑物の除去効果を確認するため、補助成分約 140mg を量り取り、農薬原体における前処理法を参考に、以下の要領で順次試験した。

1. 1 まず、シリカゲルカラムクロマトグラフィを試し、夾雑物の除去効果が不十分であれば硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィ、それでも不十分であれば多層シリカゲルカラムクロマトグラフィの順で、精製効果を確認した。

---

\*1 (独) 農薬検査所 調査研究課

\*2 (独) 農薬検査所 化学課

1. 2 硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィにおいて、夾雑物の除去効果が不十分であるものの、カラムの長さが足りない事がその原因であると考えられるものについては、ロング硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィを試験した。
1. 3 補助成分 F については、有機溶媒不溶成分（クレー）を含んでいたため、ソックスレー抽出を行い、その後各カラムクロマトグラフィを実施した。
1. 4 補助成分 D については、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィでも夾雑物の除去効果が不十分であったが、成分の殆どがトルエンより沸点の高い不揮発の液体であったので、トルエンとの共沸を実施し、その前後の重量差により、除去効果の評価を行った。

## 2. 試験法の詳細

### 2. 1 シリカゲルカラムクロマトグラフィ

カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、シリカゲル 3g を充てんし、硫酸ナトリウムを約 10mm の厚さになるように載せ、ヘキサン 50mL を流下させた。試料をジクロロメタンで溶解し、これをカラムに静かに注ぎ入れ、ヘキサン約 1mL で 2 回洗い込んだ。ヘキサン 100mL を毎秒一滴程度の流量で流下させ、得られた溶出液を数 mL まで濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固させ、夾雑物が残っているかどうか、目視で確認した。

### 2. 2 硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィ

カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、シリカゲル 1g、硫酸（44mass%）シリカゲル 3g、シリカゲル 1g を順次充てんし、硫酸ナトリウムを約 10mm の厚さになるように載せ、ヘキサン 50mL を流下させた。試料をジクロロメタンで溶解し、これをカラムに静かに注ぎ入れ、ヘキサン約 1mL で 2 回洗い込んだ。ヘキサン 100mL を毎秒一滴程度の流量で流下させ、得られた溶出液を数 mL まで濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固させ、夾雑物が残っているかどうか、目視で確認した。

### 2. 3 ロング硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィ

カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、シリカゲル 1g、硫酸（22mass%）シリカゲル 6g、シリカゲル 1g を順次充てんし、硫酸ナトリウムを約 10mm の厚さになるように載せ、ヘキサン 50mL を流下させた。試料をジクロロメタンで溶解し、これをカラムに静かに注ぎ入れ、ヘキサン約 1mL で 2 回洗い込んだ。ヘキサン 100mL を毎秒一滴程度の流量で流下させ、得られた溶出液を数 mL まで濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固させ、夾雑物が残っているかどうか、目視で確認した。

### 2. 4 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ

カラムクロマトグラフ管の底部に石英ガラスウールを詰め、シリカゲル 1g、水酸化カリウム（2mass%）シリカゲル 3g、シリカゲル 1g、硫酸（44mass%）シリカゲル 4.5g、硫酸（22mass%）シリカゲル 6g、シリカゲル 1g、硝酸銀（10mass%）シリカゲル 3g、シリカゲル 1g を順次充てんし、硫酸ナトリウムを約 10mm の厚さになるように載せ、ヘキサン 50mL を流下させた。試料をジクロロメタンで溶

解し、これをカラムに静かに注ぎ入れ、ヘキサン約 1mL で 2 回洗い込んだ。ヘキサン 100mL を毎秒一滴程度の流量で流下させ、得られた溶出液を数 mL まで濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固させ、夾雑物が残っているかどうか、目視で確認した。

## 2. 5 ソックスレー抽出

試料をソックスレー用円筒型ろ紙にいれ、トルエン 500mL で約 16 時間、ソックスレー抽出を行った。得られたトルエン溶液を数 mL まで濃縮し、これを次の操作の試料液とした。

## 2. 6 トルエン共沸

試料に、トルエン 50mL を加えて数 mL まで濃縮し、窒素ガスを吹き付けてトルエンを蒸発させ、操作の前後の重量差により、夾雑物の除去効果を確認した。

## 結果及び考察

結果を表 1 に示す。

補助成分 D については、除去効果が不十分ではあったものの、重量がかなり減少した事から、トルエン共沸を繰り返し行う事によって、十分な精製効果が得られると判断できた。

よって、全 6 種の補助成分について、それぞれ有望な精製方法を見いだすことができた。

この結果を基に、次年度は内標準物質を添加しての試験を行い、回収率を確認するとともに、各補助成分中のダイオキシン類の定量測定を行う。

表 1 精製効果

補助成分	シリカ	硫酸	ロング	多層	トルエン
A	×	×	○	—	—
B	×	○	—	—	—
C	×	×	—	○	—
D	×	×	—	×	△
E	×	○	—	—	—
F	×	×※	×※	○※	—

### 【表 1 の略称・記号について】

シリカ：シリカゲルカラムクロマトグラフィ

硫酸：硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィ

ロング：ロング硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィ

多層：多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ

トルエン：トルエン共沸

- : 夾雑物の除去効果が十分である。
- × : 夾雑物の除去効果が不十分である。
- △ : 夾雑物の除去効果は不十分であったが、約 100mg の減少が確認された。
- : 実施せず。
- ※ : ソックスレー抽出後に、カラムクロマトグラフィを実施した。