

# ダイアジン系除草剤の固相抽出法とキャピラリーガスクロマトグラフィー

メタデータ	言語: jpn 出版者: 日本法中毒学会 公開日: 2013-08-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 李, 暁鵬, 熊澤, 武志, 佐藤, 啓造, 鈴木, 修 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10271/1691">http://hdl.handle.net/10271/1691</a>

## ダイアジン系除草剤の固相抽出法と キャピラリーガスクロマトグラフィー

昭和大・医      ○李 曉鵬, 熊澤武志, 佐藤啓造  
浜松医大      鈴木 修

### SOLID-PHASE EXTRACTION AND CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY OF DIAZINE HERBICIDES

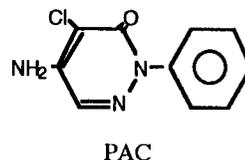
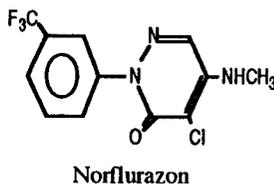
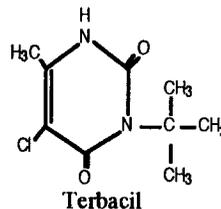
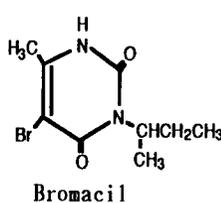
XiaoPen LEE <sup>1)</sup>, Takeshi KUMAZAWA <sup>1)</sup>, Keizo SATO <sup>1)</sup> and  
Osamu SUZUKI <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Legal Medicine, Showa University School of Medicine

<sup>2)</sup> Department of Legal Medicine, Hamamatsu University School of Medicine

[はじめに]

bromacil, terbacil, norflurazonならびに PAC(chloridazon)は、ダイアジン系除草剤として広く使用されている。今回の実験では、この4種類の除草剤について、固相抽出カートリッジによるヒト体液試料からの迅速な抽出操作と、キャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフィー(GC)検出条件を設定したので報告する。



[実験方法]

試薬: bromacil, terbacil, norflurazon ならびに PAC は、ジューエルサイエンス社より入手し、その他は試薬特級を用いた。

GC分析: 分析には島津GC-4CMを用い、注入口温度230℃、カラム温度100—280℃(10℃/分昇温)、窒素ガス流量3ml/分、FID検出を行った。スプリッターはサンプル注入時にスプリットレスモードで1分後にスプリットモードに切り替えた。使用したカラムは、DB-1(無極性)およびDB-17(中極性)ミドルボアキャピラリーカラム(長さ30m, 内径0.32mm, 膜厚0.25μm, J&W社製)である。

固相抽出法: 4種類のダイアジン系除草剤のヒト体液試料からの固相抽出には、Bond-Elut C<sub>18</sub>カートリッジを用いた。カートリッジに10mlのクロロホルム/メタノール(9:1), 10mlのメタノール, さらに20mlの蒸留水を流す操作を3回繰り返し前処理を施した。1mlのヒト体液試料(5μgの各除草剤添加もしくは非添加)を4mlの蒸留水で希釈し、カートリッジにゆっくり注入した。全血の場合は9mlの蒸留水を加え溶血させた後カートリッジに注入した。次に、カートリッジを20mlの蒸留水で洗浄し、最後に、3mlのクロロホルム/メタノール(9:1)を流しバイアル瓶中に除草剤を溶出させた。溶出液の水層を除去し有機層を窒素気流下にて蒸発乾固を行い、残渣を100μlのメタノールで溶解後、その1μlをGCに供した。

液-液抽出法：1mlのヒト体液試料(5 $\mu$ gの各除草剤添加もしくは非添加)に1mlの蒸留水を加えた後、2mlのジエチルエーテルを加え、1分間振盪し、5分間の遠心(3000 rpm)後、有機層をバイアル瓶に採取した。さらに、水層に2mlのジエチルエーテルを加え、振盪、遠心後、再度有機層を採取した。その有機層を窒素気流下にて蒸発乾固を行い、残渣を100 $\mu$ lのメタノールで溶解後、その1 $\mu$ lをGCに供した。

#### [結果]

4種類のダイアジン系除草剤のGC分析において、中極性キャピラリーカラムであるDB-17を用いた場合、terbacil, bromacil, norflurazon, PACの順で22分以内にピークが分離良く検出された。回収率は、Bond-Elut C<sub>18</sub>カートリッジを用いた場合、全血、血漿および尿で約90%以上の良好な結果が得られ、不純ピークとの重複もほとんどなかった。液-液抽出法を用いた場合は、回収率が全血、血漿および尿においてterbacilとbromacilは約90%以上であったが、norflurazonおよびPACでは低く、それぞれ70%および60%程度であった。また、不純ピークの出現が多く、除草剤ピークとの重複も見られた。全血、血漿ならびに尿中に除草剤を添加し、terbacilおよびbromacilにはnorflurazonを、norflurazonおよびPACにはbromacilをそれぞれ内部標準として、Bond-Elut C<sub>18</sub>カートリッジ抽出にて検量線を作成したところ注入量で1.6-100ngの範囲で直線性を示した。検出限界は注入量で約1.2-1.4ngであった。

#### [考察]

terbacil, bromacil, norflurazon および PAC の各ダイアジン系除草剤において、人体試料からの抽出方法に関してはこれまで報告が殆どなかったが、今回Bond-Elut C<sub>18</sub>カートリッジによる迅速な固相抽出と、キャピラリーGCによる検出を行い良好な結果を得た。ダイアジン系除草剤は農作物汚染、土壌残留、水系汚染などの問題が強く指摘されているが、LD<sub>50</sub>が約5g/kgと低く、現在のところ中毒例の報告は見当たらない。これらの除草剤は市販されており容易に入手可能なことから、今後、自殺目的に飲用する危険性も考えられる。従って、今回の方法は法中毒学領域において有用なものと思われる。

#### [SUMMARY]

A simple and rapid method, for the extraction of four diazine herbicides(terbacil, bromacil, norflurazon and PAC) from human whole blood, plasma and urine, using Bond-Elut C<sub>18</sub> cartridges, is presented. After mixing with distilled water, whole blood, plasma and urine samples containing the herbicides were loaded on Bond-Elut C<sub>18</sub> cartridges and eluted with chloroform/methanol(9:1). The herbicides were detected by capillary gas chromatography with flame ionization detection (FID) with splitless injection. Separation of four diazine herbicides from each other and from impurities was generally satisfactory with the use of an intermediately polar DB-17 capillary column. The recovery of these compounds was more than 90%. The calibration curve for the four herbicides, which had been added to whole blood, plasma and urine, showed linearity in the range of 1.6-100 ng on column. The detection limits of the herbicides were about 1.2-1.4 ng on column.