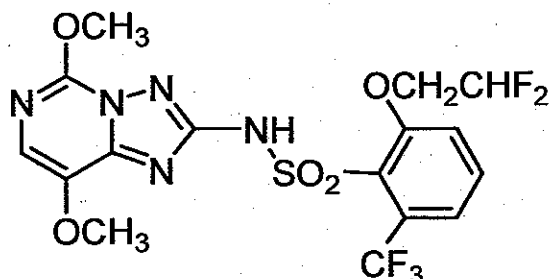


農薬登録保留基準公定分析法検討会資料(水質汚濁)

ペノキスラム (penoxsulam)

構造式

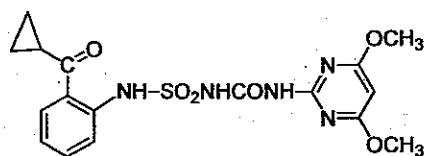


種類名	ペノキスラム
商品名	ワイドアタックSC
用途	除草剤
分子式	$C_{16}H_{14}F_5N_5O_5S$
分子量	483.4
化学名 (IUPAC)	3-(2,2-difluoroethoxy)-N-(5,8-dimethoxy[1,2,4]triazolo[1,5-c]pyrimidin-2-yl)- α, α, α -trifluorotoluene-2-sulfonamide
外観	類白色固体
融点	212 °C
蒸気圧	9.55×10^{-11} mPa (25 °C)
溶解性	水 0.0049(蒸留水)、0.00566(pH5)、0.408(pH7)、1.46(pH9) アセトン 20.3、メタノール 1.48、オクタノール 0.035、 ジメチルスルホキシド 78.4、N-メチルピロリドン 40.3、 1,2-ジクロロエタン 1.99、アセトニトリル 15.3 (以上 g/l、19 °C)
1-オクタノール/水分配係数	$\log Pow = -0.354$ (19 °C)
安定性	加水分解に安定 光分解半減期：2日 貯蔵安定性：2年以上

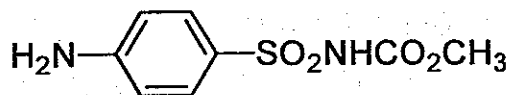
出典：The e-Pesticide Manual ver. 4.0

類似構造を有する農薬

シクロスルファミロン



アシュラム



1. 概要

ペノキスラムを規制対象成分とする。試料から酢酸エチルで抽出、もしくは固相抽出カラムで抽出後、HPLC-UVで定量する方法を提案する。

基準値案 1 mg/l
目標検出限界 0.001 mg/l

2. 提案法

2.1. 分析対象成分

ペノキスラム

2.2. 装置

HPLC-UV

2.3. 分析操作

2.3.1. 溶媒抽出法

秤 取

↓ 試料 200 ml、1 mol/l塩酸 0.3 mlでpH3に調整

酢酸エチル抽出

↓ 酢酸エチル 50 ml+50 ml

脱水ろ過

濃縮、乾固

HPLC-UV

水-アセトニトリル(55:45) 2 ml定容、20 μ l注入

2.3.2. 固相抽出法

秤 取

↓ 試料 200 ml、1 mol/l塩酸 0.3 mlでpH3に調整

固相抽出

↓ C₁₈ミニカラム(充てん量 1 g)

予備洗浄：アセトニトリル 5 ml、水 5 ml

溶液負荷

洗浄：水-アセトニトリル(7:3) 5 ml

溶出：アセトニトリル 10 ml

濃縮、乾固

HPLC-UV

2.3.1. に同じ

2.4. HPLC-UV操作条件

分離管 ：シリカーODS、内径 2~6 mm、長さ 15~30 cm

溶離液 ：水-アセトニトリル-リン酸(55:45:0.1)

分離管槽温度：40 $^{\circ}$ C

測定波長：285 nm
保持時間：10～15分

2.5. 検量線の作成

ペノキススラムの0.1～2 mg/l水-アセトニトリル(55:45)溶液を調製。各溶液の20 µlを注入し、ピーク高又はピーク面積とペノキススラム重量から検量線を作成。

2.6. 検出限界

検出限界：0.001 mg/l

最小検出量 2 ng、最終液量 2 ml、注入量 20 µl、試料 200 ml

3. 提案法の根拠

水田水中残留試験実施例及び基礎データから提案法を作成した。

3.1. 水田水中残留試験実施例(平成15年度、残留農薬研究所)

分析対象成分：ペノキススラム、

5-OH-XDE-638、2-amino-TP、BSTCA、BSA、TPSA、5-OH-2-amino-TP

定量限界：各 0.001 mg/l

分析法概要：

ポリマー系ミニカラム抽出(GL-Pak PLS-2)

HPLC-UV

3.2. 作物残留試験実施例

玄米(平成15年度、残留農薬研究所)

分析対象成分：ペノキススラム

定量限界：0.01 ppm

分析法概要：

含水アセトニトリル抽出

ポリマー系ミニカラム精製(GL-Pak PLS-2)

多孔性ケイソウ土カラム精製(ケムエルト20 ml容)

陽イオン交換ミニカラム精製(Bond Elut SCX)

シリカゲルミニカラム精製(Sep-Pak Plusシリカ)

HPLC-UV

3.3. シクロスルフアムロンの水質汚濁告示分析法(参考)

溶媒抽出法

塩酸酸性下酢酸エチル-ヘキサン抽出

シリカゲルミニカラム精製

HPLC-UV

固相抽出法

塩酸酸性下C₁₈ミニカラム抽出

シリカゲルミニカラム精製

HPLC-UV

4. 検討事項

4.1. 溶媒抽出について

ペノキスラムの溶媒への抽出率を以下に示した。ペノキスラムは酢酸エチルへの2回の抽出操作で、ほぼ100%移行した。

溶媒への抽出率(単位: %)

水層 水200 ml (pH3)	溶媒 各50 ml			合計
	1回目	2回目	3回目	
ヘキサン	0	0	0	0
酢酸エチル-ヘキサン(1:1)	57	49	3	109
酢酸エチル	85	24	0	109

水は1 mol/l塩酸 0.3 mlでpH3に調整、供試量: 4 µg

4.2. 固相抽出について

ペノキスラムのC₁₈ミニカラム及びポリマー系ミニカラムでの抽出を検討した。蒸留水200 mlを1 mol/l塩酸 0.3 mlでpH3に調整後、4 mg/lアセトニトリル溶液1 mlを添加した試料をミニカラムに負荷、その溶出状況を以下に示した。

ペノキスラムはいずれの条件でも良好に保持、溶出された。本提案法では固相抽出カラムにC₁₈ミニカラムを採用、水-アセトニトリル(7:3) 5 mlで洗浄、溶出溶媒にはアセトニトリルを選択した。

C₁₈ミニカラムからの溶出状況

展開溶媒	水200 ml (pH3)	水-アセトニトリル(7:3)		アセトニトリル		合計
		5 ml	5 ml	0-5 ml	5-10 ml	
溶出率(%)	—	0	101	1	102	102

Mega Bond Elute C₁₈(1 g)使用、Lot. 0730406、供試量: 4 µg

C₁₈ミニカラムからの溶出状況

展開溶媒	水200 ml (pH3)	メタノール			合計
		0-5 ml	5-10 ml	10-15 ml	
溶出率(%)	—	101	0	0	101

Mega Bond Elute C₁₈(1 g)使用、Lot. 0730406、供試量: 4 µg

ポリマー系ミニカラムからの溶出状況

展開溶媒	水200 ml (pH3)	アセトニトリル			合計
		0-5 ml	5-10 ml	10-15 ml	
溶出率(%)	—	100	0	0	100

Oasis HLB(500 mg)使用、Lot. 55A637057、供試量：4 µg

ポリマー系ミニカラムからの溶出状況

展開溶媒	水200 ml (pH3)	メタノール			合計
		0-5 ml	5-10 ml	10-15 ml	
溶出率(%)	—	91	0	0	91

Oasis HLB(500 mg)使用、Lot. 55A637057、供試量：4 µg

4.3. 濃縮乾固時の損失について

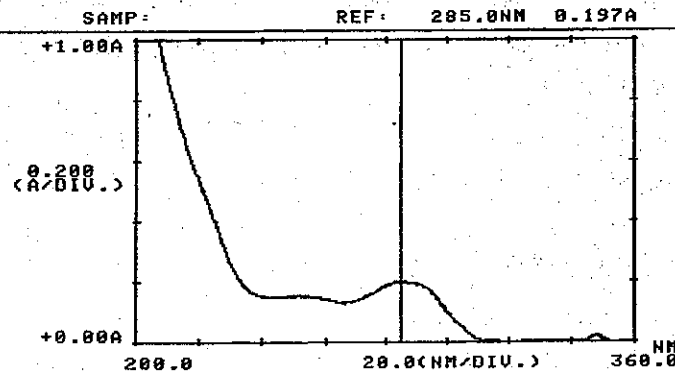
ペノキスラムの濃縮乾固操作中における損失について調査した。ペノキスラム 10 mg/lアセトニトリル溶液を40 °Cで減圧濃縮し、乾固後10分間そのまま濃縮を続けた。その結果、損失は認められなかった。

4.4. 定量法について

水田水中残留試験実施例により、HPLC-UVを用いてペノキスラムを定量した。以下に紫外吸収スペクトル及び測定条件例を記載した。

4.4.1. 紫外吸収スペクトル

濃度：10 µg/ml、溶媒：水-アセトニトリル-リン酸(55:45:0.1)
285 nmでのモル吸光係数： 9.52×10^3



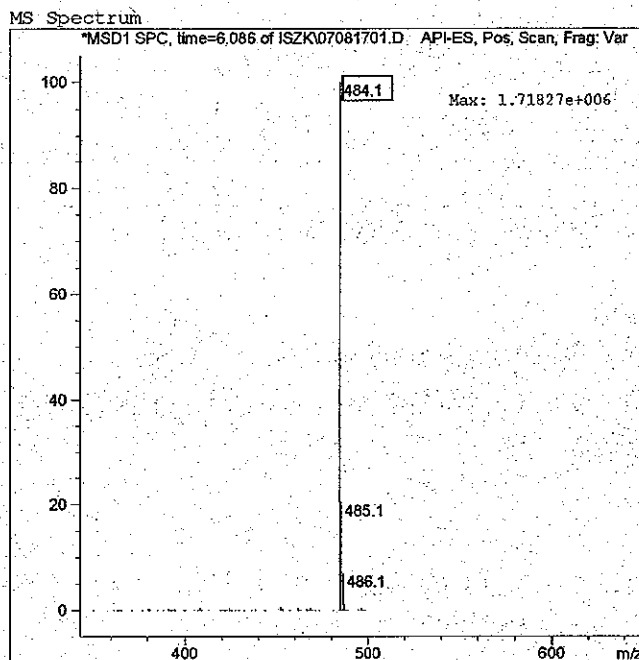
4.4.2. 高速液体クロマトグラフ測定条件例

分離管 : Inertsil ODS-3(シリカ-ODS、粒径 5 µm)、内径 4.6 mm×長さ 25 cm
 溶離液 : 水-アセトニトリル-リン酸(55:45:0.1)
 流速 : 1.0 ml/分
 分離管槽温度 : 40 °C
 測定波長 : 285 nm
 保持時間 : 約12.7分

4.5. 確認法について

妨害ピークが重なる等、HPLC-UVでは測定が困難な場合、LC/MSを用いてペノキシスタムの確認を行うこととする。以下にMSスペクトル及び測定条件例を記載した。

4.5.1. MSスペクトル



4.5.2. 液体クロマトグラフ・質量分析計測定条件例

・液体クロマトグラフ部

分離管 : Inertsil ODS-3(シリカ-ODS、粒径 5 μ m)、内径 2.0 mm×長さ 15 cm

溶離液 : 2 mmol/l酢酸アンモニウム-アセトニトリル(65:35 V/V)

流速 : 0.2 ml/分

分離管槽温度 : 40 $^{\circ}$ C

保持時間 : 約6.4分

・質量分析計部

イオン化法 : ESI(正イオンモード)

ドラインガス : 窒素(10 l/分, 350 $^{\circ}$ C)

ネブライザー : 窒素(30 psig)

フラグメンター電圧 : 140 V

キャピラリー電圧 : 3500 V

設定質量数 : m/z=484.1

6. 添加回収試験

2.3. の提案法による添加回収試験を行った。供試試料には多摩川中流の稲城大橋付近で採水した水を用いた。

試験法	試料採取量	添加濃度	回収率	平均回収率	変動係数
溶媒抽出法	200 ml	0.02 ppm	92 %、91 %、88 %	90 %	2.3 %
抽出法		0.001 ppm	93 %、88 %、78 %	86 %	8.9 %
固相抽出法	200 ml	0.02 ppm	104 %、104 %、103 %	104 %	0.6 %
抽出法		0.001 ppm	113 %、106 %、105 %	108 %	4.0 %

7. 保存中の安定性試験

ペノキスラムの河川水中での、4℃保存安定性を調査した。

1 mol/l塩酸を用いてpH3に調整した河川水及びpH未調整の河川水200 mlをそれぞれ三角フラスコにはかりとり、ペノキスラムの200 mg/lアセトニトリル溶液1 mlを添加し、4℃に保存した。これを2.3.1.の提案法に従って操作し、次の結果を得た。

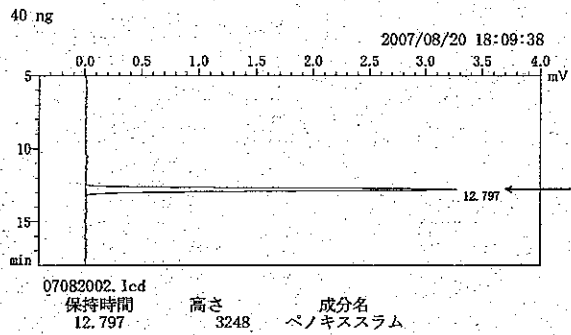
試料	添加濃度	保存期間	回収率	平均回収率
河川水(pH未調整*)	1 ppm	8日('07/8/13~8/21)	109 %、104 %	106 %
河川水(pH3に調整)	1 ppm	8日('07/8/13~8/21)	101 %、99 %	100 %

* pH=8.1

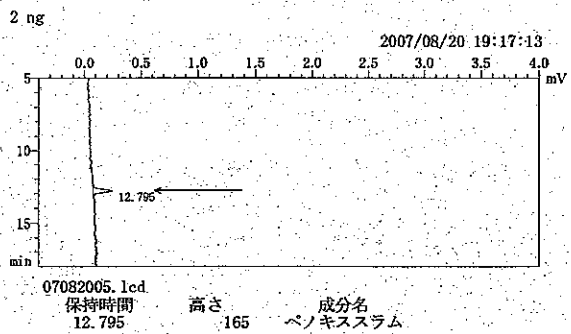
4.4.2. のHPLC-UV測定条件でのクロマトグラム例を次頁に示した。

クロマトグラム例

標準溶液 40 ng

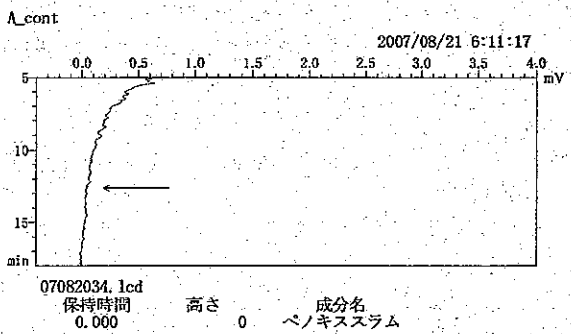


2 ng

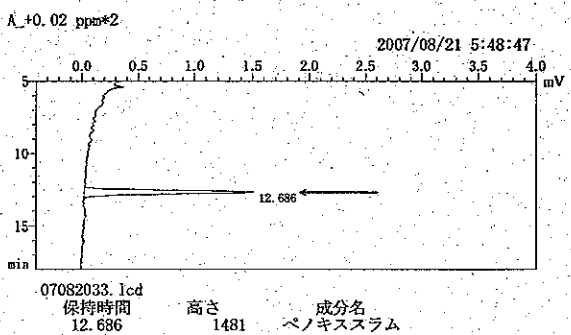


溶媒抽出法

無添加(河川水)

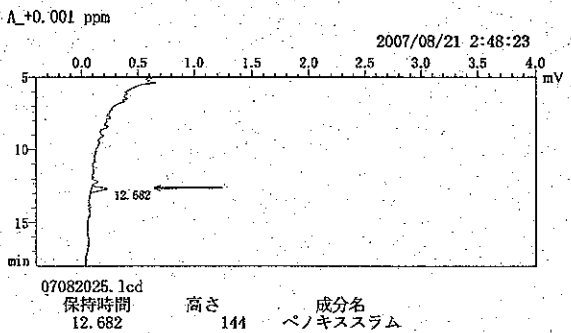


河川水0.02 mg/1添加
(2倍希釈)



回収率 92 %

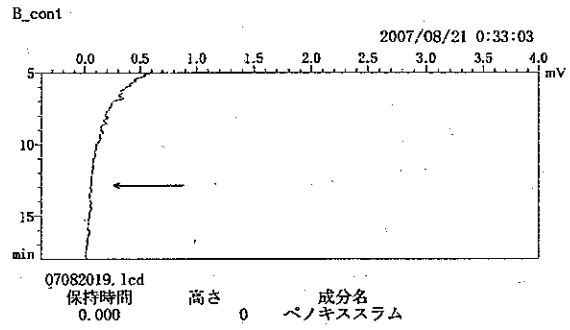
河川水0.001 mg/1添加



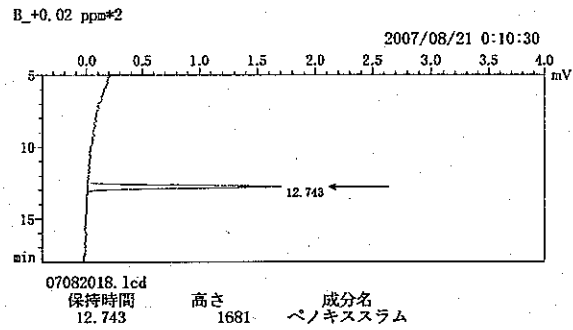
回収率 93 %

固相抽出法

無添加(河川水)

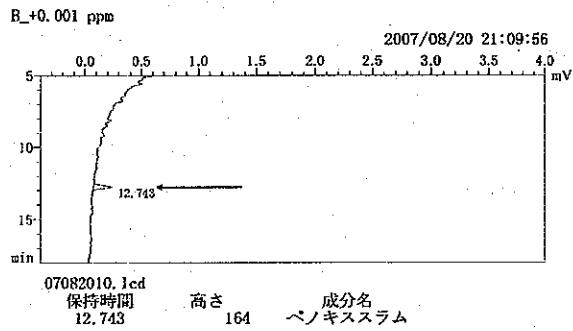


河川水0.02 mg/1添加
(2倍希釈)



回収率104 %

河川水0.001 mg/1添加



回収率 105 %