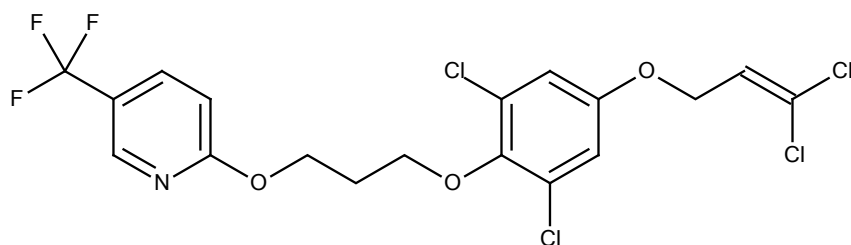


2,6-ジクロロ-4-(3,3-ジクロロアリルオキシ) フェニル=3-[5-(トリフルオロメチル)-2- ピリジルオキシ]プロピル=エーテル

2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)phenyl
=3-[5- (trifluoromethyl)-2-pyridyloxy]propyl ether
別名：2-[3-[2,6-ジクロロ-4-[(3,3-ジクロロ-2-プロペニル)オキシ]
フェノキシ]プロポキシ]-5-(トリフルオロメチル)ピリジン、
ピリダリル
2-[3-[2,6-Dichloro-4-[(3,3-dichloro-2-propenyl)oxy]
phenoxy]propoxy]-5- (trifluoromethyl)pyridine,
Pyridalyl

【対象物質の構造】



CAS 番号：179101-81-6

分子式：C₁₈H₁₄Cl₄F₃NO₃

【物理化学的性状】

物質名	分子量 (モライトビ ック質量)	沸点	比重 (g/m ³)	蒸気圧 (Pa)	水溶解性 (mg/L)	log P _{ow}
ピリダリル	491.12 ¹⁾ (488.9680)	約 227°C で分解 ¹⁾	1.4 (20°C) ¹⁾	6.24×10 ⁻⁸ (25°C) ²⁾	0.15×10 ⁻⁴ (20°C) ¹⁾	8.1 (20°C) ¹⁾

【毒性、用途】

[実験動物に対する急性毒性情報]

ラット（経口）LD₅₀：>5000 mg/kg ³⁾

ラット（経皮）LD₅₀：>5000 mg/kg ³⁾

[ADI]

0.028 mg/kg 体重/日 ³⁾

[用途]

殺虫剤 ³⁾

出典：

- 1) 中央環境審議会：土壌農薬部会農薬小委員会第 27 回資料、平成 23 年 10 月。
- 2) 坂本典保、植田展仁、梅田公利、松尾三四郎、葉賀徹、藤澤卓生、富ヶ原祥隆：新規殺虫剤ピリダリルの発明と開発、住友化学、33-44、2005。
- 3) 食品安全委員会農薬専門調査会：農薬評価書 ピリダリル（第 4 版）、平成 22 年 3 月。

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

湿泥もしくは生物試料をアセトンで超音波抽出した後、遠心分離して分取する。ヘキサン抽出後、シリカゲルカートリッジで精製し、シリンジスパイク内標準（以下「内標準」という）を添加して GC/MS-SIM で定量する。

(2) 試薬、器具

【試薬】

ピリダリル	：農薬標準品、和光純薬工業製、>98%
p-テルフェニル-d ₁₄	：環境分析用、和光純薬工業製、>98%
ヘキサン	：残留農薬試験用、和光純薬工業製
アセトン	：残留農薬試験用、和光純薬工業製
アセトニトリル	：HPLC 用、和光純薬工業製
酢酸エチル	：残留農薬試験用、和光純薬工業製
無水硫酸ナトリウム	：残留農薬試験用、関東化学工業製

塩化ナトリウム : 試薬特級、和光純薬工業製
精製水 : 蒸留水にイオン交換処理、メンブランフィルター処理、活性炭処理を行って精製した水
シリカゲルカートリッジ : Supelclean LC-Si 1 g/6 mL、Supelco 製

【試薬の調製】

〔酢酸エチル/ヘキサン(1:99) 混液〕

酢酸エチル 2 mL を 200 mL メスシリンダーに取り、ヘキサンを入れ 200 mL とし、酢酸エチル/ヘキサン(1:99) 混液とする。

〔ヘキサン飽和アセトニトリル〕

アセトニトリルに少量のヘキサンを加えて振って混和し、下層（アセトニトリル層）をヘキサン飽和アセトニトリルとして使用する。

〔3%塩化ナトリウム水溶液〕

精製水 1 L に塩化ナトリウム 30 g を溶解させ、3%塩化ナトリウム水溶液を作製する。

【標準液の調製】

〔標準液〕

ピリダリルの標準品を 10.0 mg 正確に量り取り、ヘキサン 50 mL で 200 mg/L の標準原液を調製する。これをヘキサンで希釈し、1.00 mg/L、20.0 mg/L の標準液を作製する。

〔内標準液〕

内標準物質 (*p*-テルフェニル- d_{14}) を 10.0 mg 正確に量り取り、ヘキサン 50 mL で 200 mg/L の内標準原液を調製する。これをヘキサンで希釈し、10.0 mg/L の内標準液を作製する。

〔検量線用標準液の調製〕

1.00 mg/L、20.0 mg/L の標準液をヘキサンで適宜希釈し、濃度 0.00 ~ 1000 ng/mL の標準液を調製する。各濃度の標準液を GC/MS 測定用のバイアル瓶に 1 mL 入れた後、内標準液 5.00 μ L 添加したものを検量線用標準液とする。

【器具】

栓付きガラス製遠沈管(50 mL)、共栓付きメスシリンダー(100 mL、200 mL)、共栓付き試験管(25 mL)、濃縮管、マイクロシリンジ(注1)

(3) 分析法

【試料の採取及び保存等】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従い、試料を採取する。試料採取後は、底質試料は冷蔵保存、生物試料は冷凍保存を行う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

〔底質試料〕

底質試料 5.00 g-dry 相当の湿泥を遠沈管に取り、アセトン 40 mL を加え、振り混ぜた後、5 分間超音波抽出を行う。その後、遠心分離(2500 rpm、5 分間)により固液分離させ、上澄みのアセトン抽出液を 100 mL 共栓付きメスシリンダーに入れる。再度、残渣にアセトン 40 mL を加え、同じ操作を行い、上澄みのアセトン抽出液を先に抽出したアセトン抽出液に併せる。これをアセトンで 80 mL に定容したものを粗抽出液とする。

分液ロートに粗抽出液 10.0 mL を分取し、精製水 30 mL、ヘキサン 10 mL を加え、5 分間の振とう後、ヘキサン抽出を行う。ヘキサン層を分取した後、再度ヘキサン 10 mL を加え、同じ操作を行う。得られたヘキサン層を併せ、これに精製水 5 mL を加えて振とう洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水する。これを濃縮管に移し、窒素気流下で 1 mL 程度に濃縮する。

濃縮液の全量を、あらかじめヘキサン 5 mL で洗浄したシリカゲルカートリッジ(Supelclean LC-Si)に負荷して、ヘキサン 5 mL 及び酢酸エチル/ヘキサン(1:99) 混液 5 mL で固相の洗浄を行う(注2)。次に酢酸エチル/ヘキサン(1:99) 混液 5 mL で溶出し、溶出液を目盛付試験管に受ける。この溶出液を窒素気流下で濃縮して 1 mL とし、内標準液 (10.0 mg/L) 5.0 µL を添加して試験液とする。

〔生物試料〕

生物試料 5.00 g-wet を遠沈管に入れる(ホモジナイズした試料でも、固形物の状態が確認できる場合は、あらかじめアセトンで洗浄したステンレスパーテルを用いて試料に切れ目を入れたり、遠沈管の壁面に押し付けたりして、固形物の状態を破壊してペースト状にする)。アセトン 40 mL を加え、振り混ぜた後、5 分間超音波抽出を行う(超音波処理の途中で、試料の状態を確認し、ペースト状の固形物が壁面に付着したままの状態や固形物の状態が残っている場合

は、ステンレススパーテルを用いて壁面からはがして溶媒中に細かく分散させ、再度超音波処理を行う)。その後、遠心分離 (2500 rpm、5 分間) により固液分離させ、上澄みのアセトン抽出液を 100 mL 共栓付きメスシリンダーに入れる。再度、残渣にアセトン 40 mL を加え、同じ操作を行い、上澄みのアセトン抽出液を先に抽出したアセトン抽出液に併せる。これをアセトンで 80 mL に定容したものを粗抽出液とする。

分液ロートに粗抽出液 10 mL を分取し、精製水 30 mL、ヘキサン 10 mL を加え、5 分間の穏やかな振とうにより、ヘキサンに抽出する (注 3)。ヘキサン層を分取した後、再度ヘキサン 10 mL を加え、同じ操作を行う。得られたヘキサン層を併せ、これに精製水 5 mL を加えて、振とう洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水する。これを濃縮管に移し、窒素気流下で 5 mL 程度に濃縮する。

共栓付き試験管に濃縮液の全量と、ヘキサン飽和アセトニトリル 15 mL を入れ、30 秒程度振り混ぜ、静置後、下層のアセトニトリル層を分取する。残りのヘキサン層に、再度ヘキサン飽和アセトニトリル 15 mL を加え同じ操作を行う。この操作をもう一度行い、計 3 回の操作で得られたアセトニトリル層を併せ、分液ロートに入れる。

アセトニトリル層が入った分液ロートに、3%塩化ナトリウム水溶液 100 mL、ヘキサン 10 mL を加え、5 分間の振とうにより、ヘキサンに抽出する。ヘキサン層を分取した後、再度ヘキサン 10 mL を加え、同じ操作を行う。得られたヘキサン層を併せ、これに精製水 5 mL を加えて、振とう洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水する。これを濃縮管に移し、窒素気流下で 1 mL 程度に濃縮する。

濃縮液の全量を、あらかじめヘキサン 5 mL で洗浄したシリカゲルカートリッジ (Supelclean LC-Si) に負荷して、ヘキサン 5 mL 及び酢酸エチル/ヘキサン (1:99) 混液 5 mL で固相の洗浄を行う (注 2)。次に酢酸エチル/ヘキサン (1:99) 混液 5 mL で溶出し、溶出液を目盛付試験管に受ける。この溶出液を窒素気流下で濃縮して 1 mL とし、内標準液 (10.0 mg/L) 5.0 μ L を添加して、試験液とする。

【空試験液の調製】

底質試料、生物試料を入れずに【試料の前処理及び試験液の調製】で示した方法に従って処理を行い、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

使用機器	: 2010Plus (島津製作所)
使用カラム	: DB-5ms (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) (Agilent 製)
カラム温度	: 80°C (1 min) $\rightarrow$ 20°C /min $\rightarrow$ 260°C $\rightarrow$ 2°C /min $\rightarrow$ 275°C

	(10 min) → 10°C /min → 280°C (2 min) → 10°C min → 300°C (2 min) (注 4)
試料注入法	: スプリットレス (パージ開始時間 0.8 min)
注入口温度	: 240°C
キャリアーガス	: He、ヘッド圧 89.6kPa (定圧モード) (開始時流量 1.3 mL/min)
注入量	: 1 µL
インターフェース温度	: 250°C
イオン源温度	: 230°C
イオン化法	: EI
測定モード	: SIM
モニターイオン	: ピリダリル m/z 204 (定量用)、m/z 164、m/z 176 (確認用) : p-テルフェニル-d ₁₄ m/z 244

〔検量線〕

検量線用標準液 1 µL を GC/MS に注入し、対象物質の濃度と内標準物質の濃度の比及び得られた対象物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1 µL を GC/MS に注入し、対象物質と内標準物質のピーク面積比から試験液中の対象物質の検出量を求める。

〔濃度の算出〕

〔底質試料〕

底質試料中の濃度 C (µg/kg-dry) は次式により算出する。

$$C = (R_a - R_b) \cdot Q / V / A$$

R_a : 検量線から求めた試料液中の内標準物質に対する対象物質の濃度比

R_b : 検量線から求めたブランク試料中の内標準物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加した内標準の量 (µg)

(= 添加する内標準の濃度 (µg/µL) × 添加する内標準の容量 (µL))

V : 試料量 (kg-dry)

A : 粗抽出液からの分取率 (分取液量(mL) / 粗抽出液量(mL))

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 0.0500 \text{ (}\mu\text{g)}$$

$$(\text{= 添加内標準の濃度 (0.0100 } \mu\text{g}/\mu\text{L)} \times \text{添加内標準の容量 (5.00 } \mu\text{L)})$$

$$V = 0.00500 \text{ (kg-dry)}$$

$$A = 0.12500$$

$$(\text{= 粗抽出液 80 mL から 10 mL を分取})$$

即ち、

$$C = (R_a - R_b) \times 80.0 \text{ (}\mu\text{g/kg-dry)}$$

である。

〔生物試料〕

生物試料中の濃度 C ($\mu\text{g/kg-wet}$)は次式により算出する。

$$C = (R_a - R_b) \cdot Q / V / A$$

R_a ：検量線から求めた試料液中の内標準物質に対する対象物質の濃度比

R_b ：検量線から求めたブランク試料中の内標準物質に対する対象物質の濃度比

Q ：試料中に添加した内標準の量 (μg)

$$(\text{= 添加する内標準の濃度 (}\mu\text{g}/\mu\text{L)} \times \text{添加する内標準の容量 (}\mu\text{L)})$$

V ：試料量 (kg-wet)

A ：粗抽出液からの分取率 (分取液量(mL) / 粗抽出液量(mL))

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 0.0500 \text{ (}\mu\text{g)}$$

$$(\text{= 添加内標準の濃度 (0.0100 } \mu\text{g}/\mu\text{L)} \times \text{添加内標準の容量 (5.00 } \mu\text{L)})$$

$$V = 0.00500 \text{ (kg-wet)}$$

$$A = 0.12500$$

$$(\text{= 粗抽出液 80 mL から 10 mL を分取})$$

即ち、

$$C = (R_a - R_b) \times 80.0 \text{ (}\mu\text{g/kg-wet)}$$

である。

〔装置検出下限値(IDL)〕

本分析に用いた装置の IDL を表 1 に示す (注 5)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 ^{*1}		最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 ^{*2} (ng/g-dry) (ng/g-wet)
		(g-dry)	(g-wet)		
ピリダリル	0.48	5.00		1.0	0.76

*1：底質は g-dry、生物は g-wet

*2：底質は ng/g-dry、生物は ng/g-wet

〔分析法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す（注 6）。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	媒体	試料量		MDL (ng/g-dry) (ng/g-wet)	MQL (ng/g-dry) (ng/g-wet)
		(g-dry)	最終液量 (mL)		
ピリダリル	底質	5.00	1.0	1.1	2.8
	生物	5.00	1.0	0.75	1.9

注 解

- （注 1）吐出誤差 2%以下であることをあらかじめ確認しておくことが望ましい。
精度を保証するため、校正されたデジタルマイクロシリンジや検量証明書付きマイクロシリンジの使用が有効である。例として SGE 製があるが推奨するものではない。
- （注 2）シリカゲルカートリッジの分画試験結果を後述〔シリカゲルカートリッジの分画試験結果〕に示す。
- （注 3）生物試料の場合、アセトン抽出液に精製水を加え、ヘキサン抽出する際、激しく振とうすると、懸濁し、ヘキサン層の分離が困難となる場合がある。振とうは、軽く上下、左右に振る。もし、懸濁が生じそうな場合は、一時振とうを止め、ヘキサン層が分かれた後、再度軽く振とうする。
- （注 4）目的物質の近くに、妨害ピークが出現することを防ぐため、目的物質のピークが出現する付近で、GC のオープン温度を一定にしている。

(注5) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に準じて、以下の表3のとおり算出した。測定時のクロマトグラムを図1に示す。

表3 IDL の算出結果

対象物質名	ピリダリル
試料量 (g-dry) (g-wet) ^{*1}	5.00
最終液量 (mL)	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	2.00
装置注入量(μL)	1.0
結果 1 (ng/mL)	2.16
結果 2 (ng/mL)	2.22
結果 3 (ng/mL)	2.15
結果 4 (ng/mL)	2.27
結果 5 (ng/mL)	2.11
結果 6 (ng/mL)	2.04
結果 7 (ng/mL)	1.90
平均値 (ng/mL)	2.120
標準偏差 (ng/mL)	0.123
IDL (ng/mL) ^{*2}	0.48
IDL 試料換算値 (ng/g-dry) (ng/g-wet) ^{*3}	0.76
S/N	7.6
CV (%)	5.8

*1：底質は g-dry、生物は g-wet

*2：IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*3：底質は ng/g-dry、生物は ng/g-wet

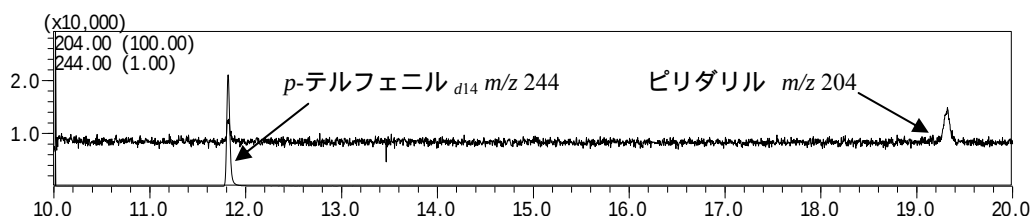


図1 IDL 測定時のクロマトグラム(2.00 ng/mL)

(注6) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に準じて、以下の表 4 のとおり算出した。

表 4 MDL 及び MQL の算出

対象物質名	ピリダリル	
	底質	生物
媒体		
試料	横浜港	サンマ
試料量 (g-dry) (g-wet) ^{*1}	5.00	5.00
標準添加量 (ng)	25.0	25.0
試料換算濃度 (ng/g-dry) (ng/g-wet) ^{*2}	5.0	5.0
最終液量 (mL)	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	3.13	3.13
装置注入量 (μL)	1.0	1.0
操作ブランク平均(ng/g-dry) (ng/g-wet) ^{*3}	ND	ND
無添加平均 (ng/g-dry) (ng/g-wet) ^{*4}	ND	ND
結果 1 (ng/g-dry) (ng/g-wet)	5.28	5.29
結果 2 (ng/g-dry) (ng/g-wet)	5.25	5.15
結果 3 (ng/g-dry) (ng/g-wet)	5.09	5.39
結果 4 (ng/g-dry) (ng/g-wet)	5.24	5.39
結果 5 (ng/g-dry) (ng/g-wet)	5.79	5.13
結果 6 (ng/g-dry) (ng/g-wet)	5.71	4.91
結果 7 (ng/g-dry) (ng/g-wet)	5.63	4.96
平均値 (ng/g-dry) (ng/g-wet)	5.426	5.173
標準偏差 (ng/g-dry) (ng/g-wet)	0.276	0.193
MDL (ng/g-dry) (ng/g-wet) ^{*5}	1.1	0.75
MQL (ng/g-dry) (ng/g-wet) ^{*6}	2.8	1.9
S/N 比	10	12
CV (%)	5.1	3.7

*1：底質は g-dry、生物は g-wet

*2：底質は ng/g-dry、生物は ng/g-wet

*3：試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n=2)

*4：MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n=3)

*5：MDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*6：MQL = $\sigma_{n-1} \times 10$

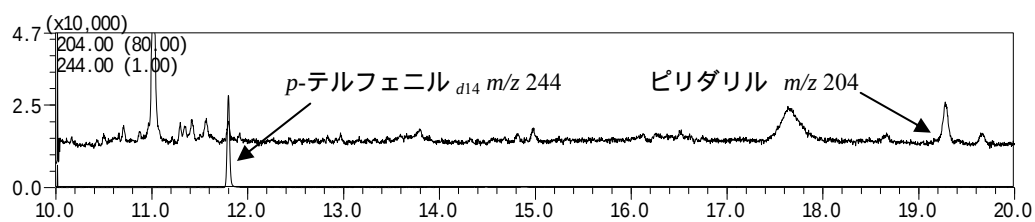


図2 MDL 底質試料（横浜港）のクロマトグラム

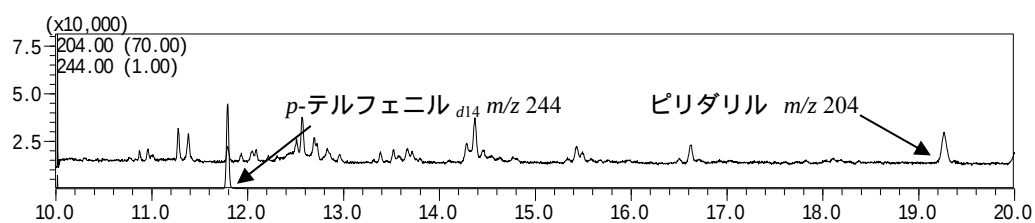


図3 MDL 生物試料（サンマ）のクロマトグラム

§2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図 4-1、4-2 に示す。

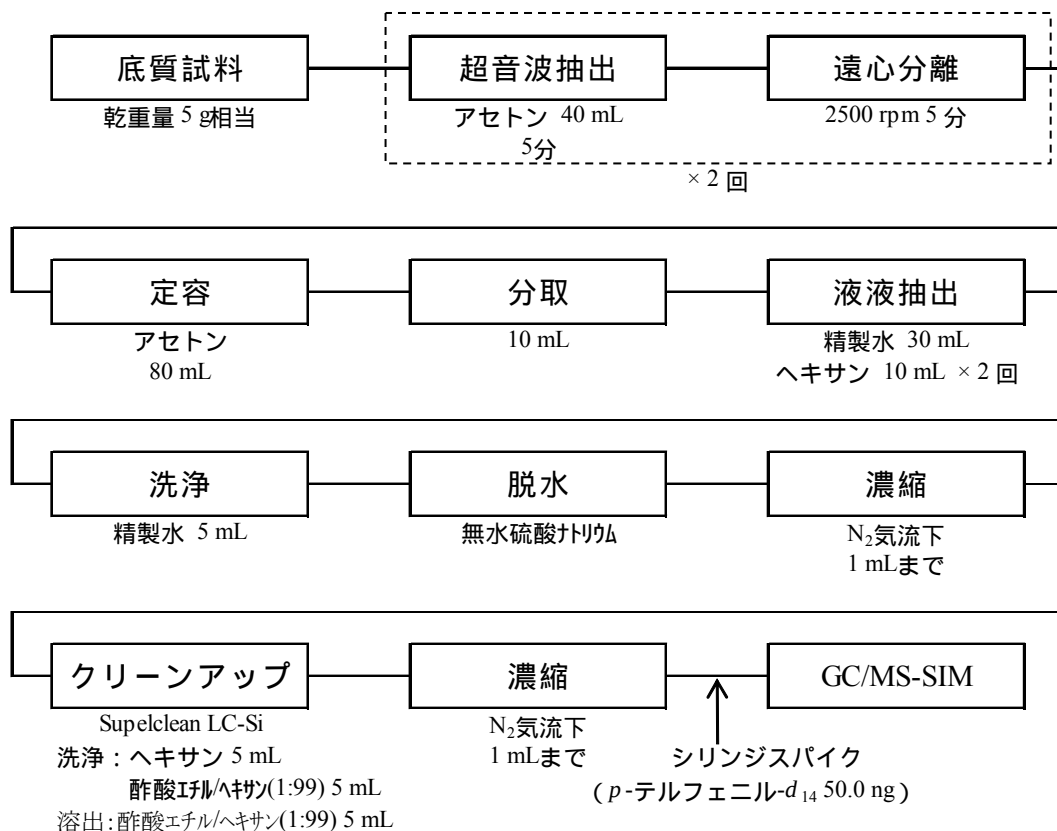


図 4-1 分析法のフローチャート（底質試料）

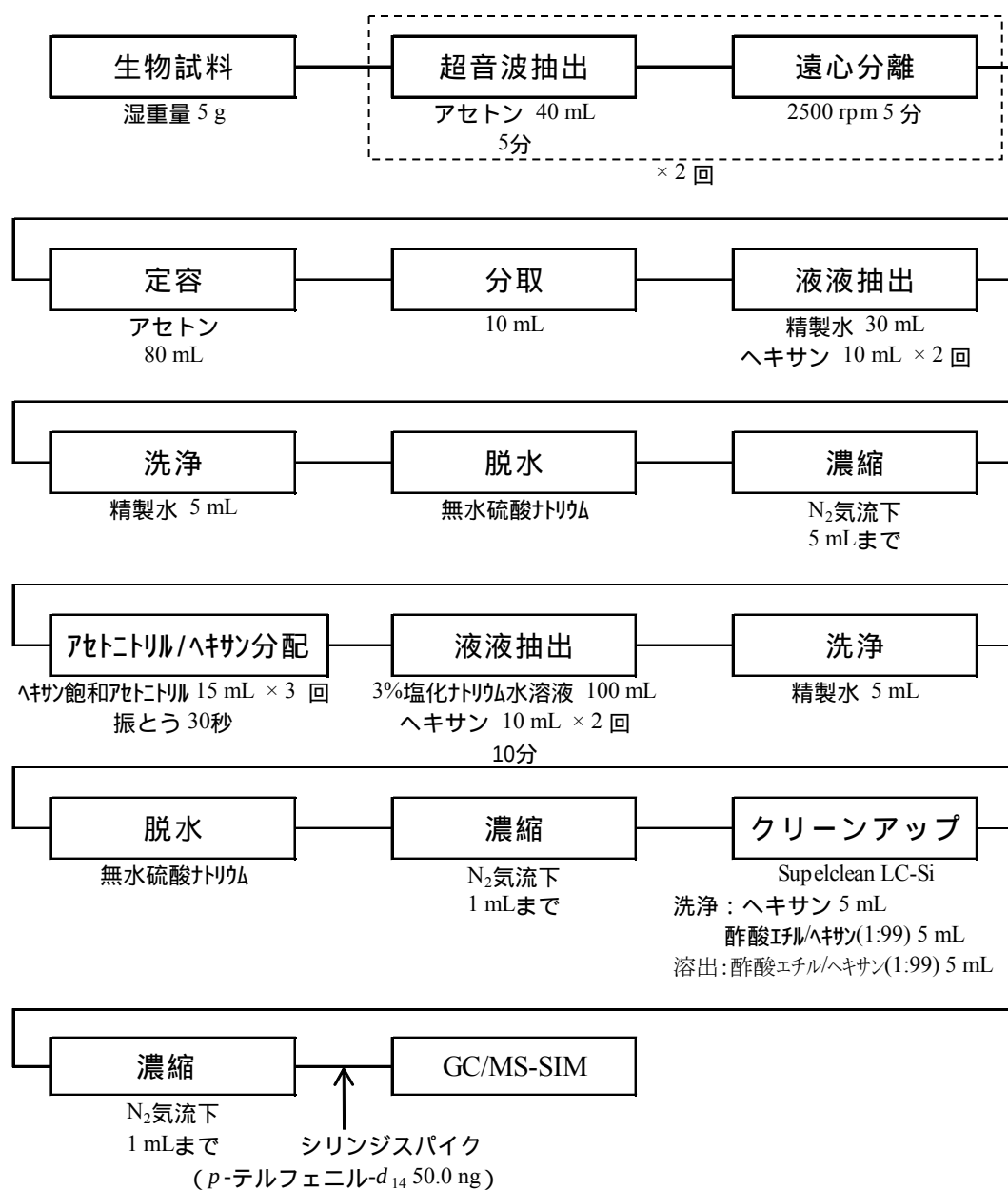


図 4-2 分析法のフローチャート (生物試料)

〔検量線〕

検量線を図 5-1 及び図 5-2 に、検量線作成用データを表 5-1 及び表 5-2 に示す。

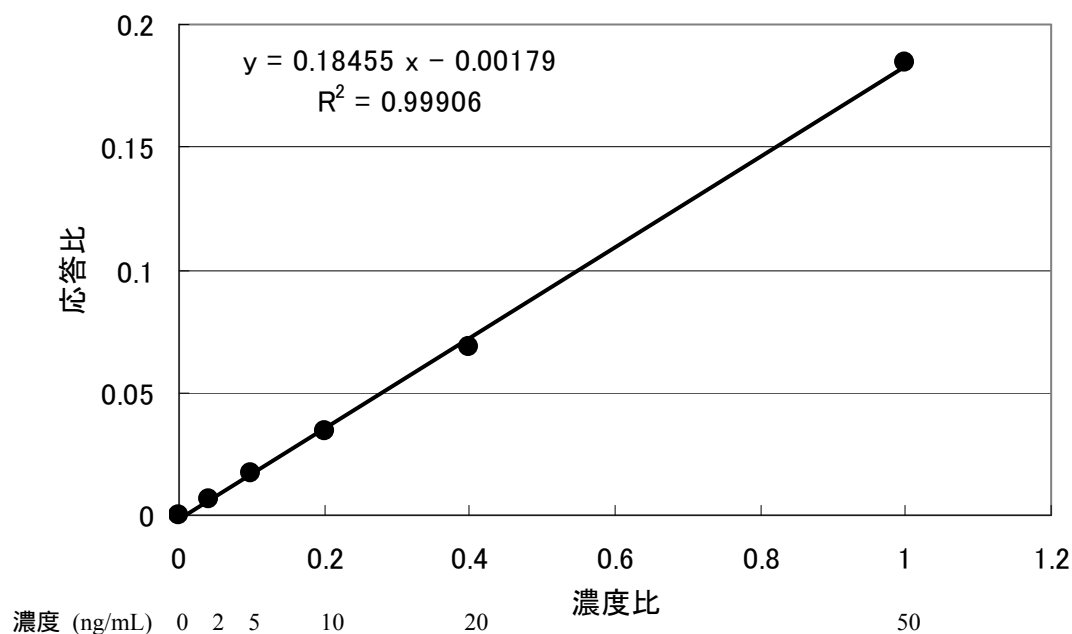


図 5-1 ピリダリルの検量線（低濃度領域）

（対象物質濃度範囲 0～50.0 ng/mL

内標準物質濃度 50.0 ng/mL）

表 5-1 低濃度領域の検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		
	対象物質(A_s) ピリダリル (m/z 204)	内標準物質(A_{is}) p -テルフェニル- d_{14} (m/z 244)*	応答比 (A_s/A_{is})
0.00	0	52255	0
2.00	361	53321	0.006770
5.00	885	52414	0.016885
10.0	1883	55299	0.034051
20.0	3698	54157	0.068283
50.0	9155	49645	0.184409

*：内標準濃度 50.0 ng/mL (C_{is})

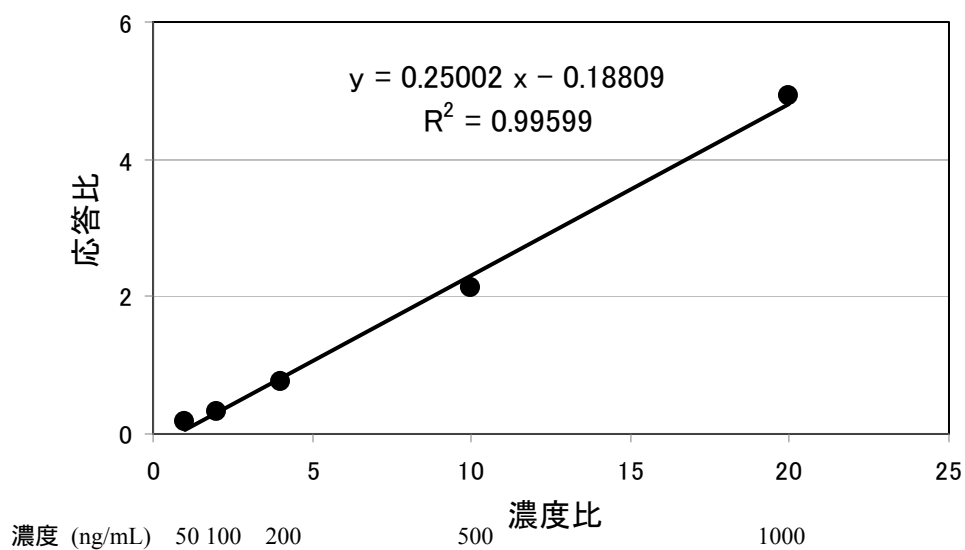


図 5-2 ピリダリルの検量線（高濃度領域）
 （対象物質濃度範囲 50.0 ~ 1000 ng/mL
 内標準物質濃度 50.0 ng/mL）

表 5-2 高濃度領域の検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	対象物質(A_s) ピリダリル (m/z 204)	内標準物質(A_{is}) p -テルフェニル- d_{14} (m/z 244)*	
50.0	9155	49645	0.184409
100	12851	38850	0.330785
200	28821	37789	0.762682
500	76822	36161	2.124443
1000	181751	37031	4.908077

*：内標準濃度 50.0 ng/mL (C_{is})

〔標準液のクロマトグラム〕

ピリダリル標準液(50.0 ng/mL)のクロマトグラムを図 6 に示す。

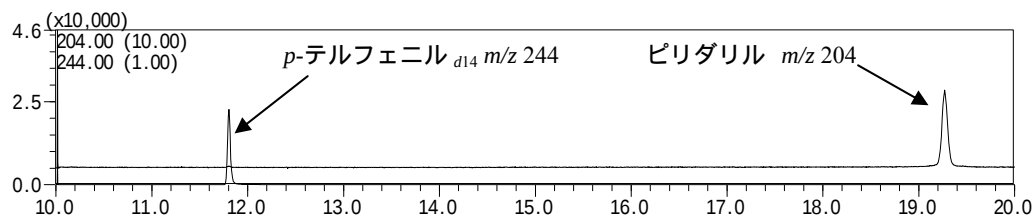
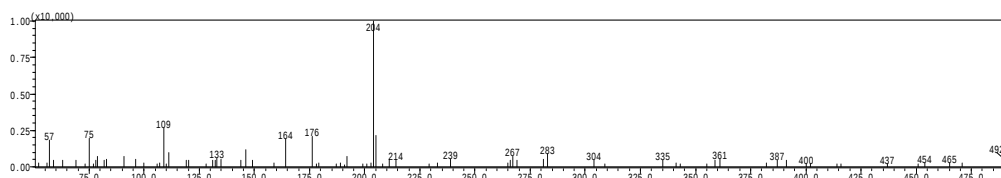


図 6 ピリダリル標準液(50.0 ng/mL)のクロマトグラム

〔マススペクトル〕

ピリダリルのマススペクトルを図 7-1 に、*p*-テルフェニル-*d*₁₄ のマススペクトルを図 7-2 に示す。測定したピリダリルのマススペクトルは、NIST ライブラリーと類似度 90 以上を示し、*m/z* 204 に大きなピークが認められ、小さなピークが *m/z* 164、*m/z* 176 に認められた。確認イオンの強度が小さいことから、MDL に近い濃度では、確認イオンによる確認が困難な場合が想定される。その場合は、異なる極性のカラムで *m/z* 204 のピークをモニターし、ピリダリルを確認する必要がある。

ピリダリル (1000 ng/mL、スキャンモード)



ライブラリー(Nist)

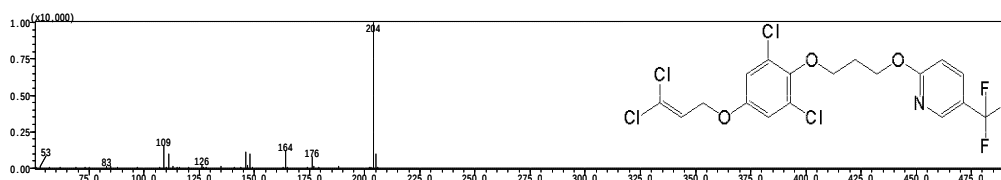


図 7-1 ピリダリルのマススペクトル

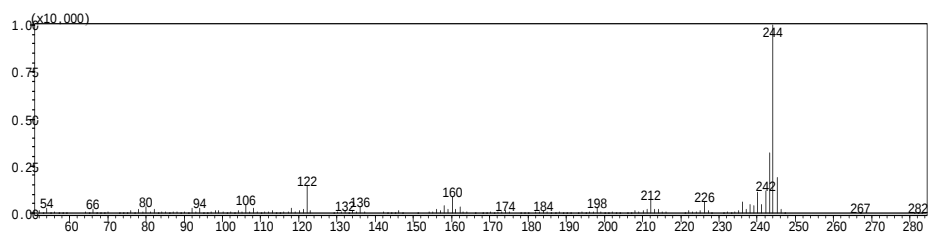


図 7-2 p -テルフェニル- d_{14} のマススペクトル

〔操作ブランク〕

操作ブランクは、底質試料、生物試料ともに不検出であった。測定時のクロマトグラムを図 8-1、8-2 に示す。

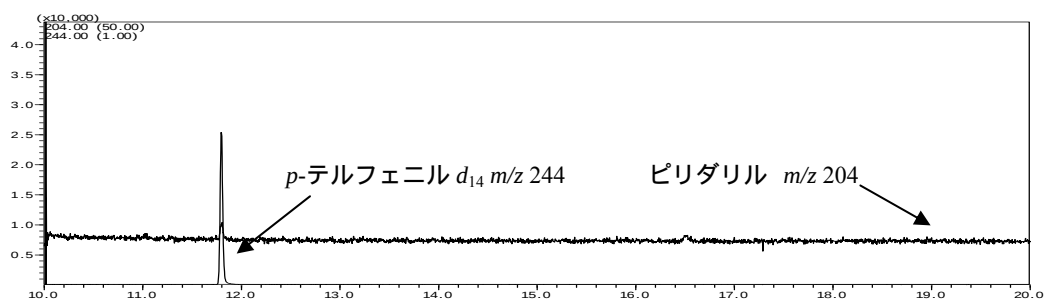


図 8-1 操作ブランク（底質試料）のクロマトグラム

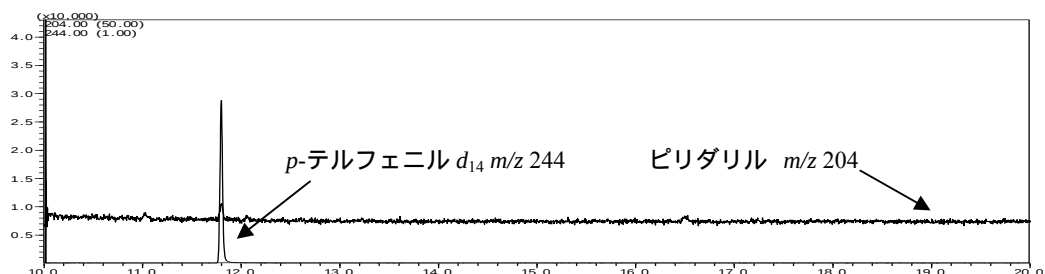


図 8-2 操作ブランク（生物試料）のクロマトグラム

〔添加回収試験〕

底質試料(5.0g-dry)、生物試料(5.0 g-wet)にピリダリルを 250 ng 添加した際の、添加回収試験の結果を表 6 に、クロマトグラムを図 9-1 ~ 9-4 に示す。

表 6 添加回収試験結果

試料名	試料量 (底質 g-dry) (生物 g-wet)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (底質 ng/g-dry) (生物 ng/g-wet)	回収率 (%)	変動係数 (%)
底質	5.00	無添加	3	ND	-	-
(横浜港)	5.00	250	5	59.8	120	3.8
生物	5.00	無添加	3	ND	-	-
(サンマ)	5.00	250	5	54.9	110	5.7

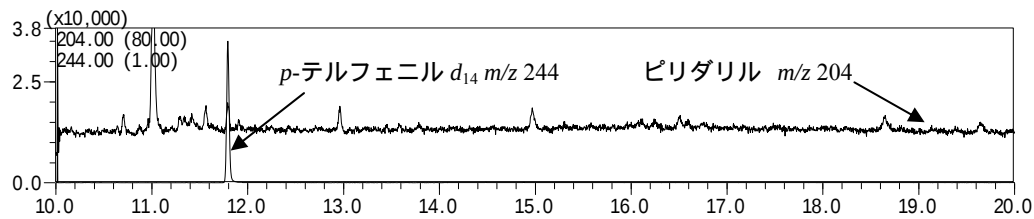


図 9-1 無添加試料（底質試料）のクロマトグラム

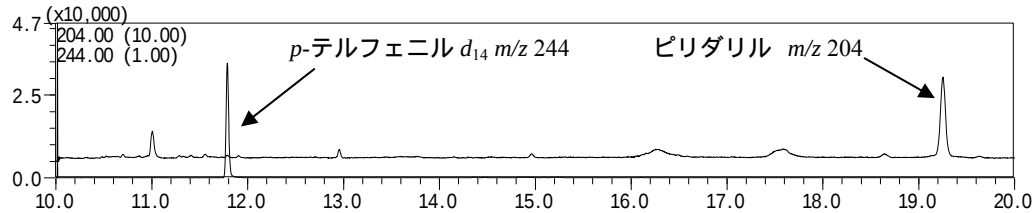


図 9-2 添加回収試験試料（底質試料）のクロマトグラム

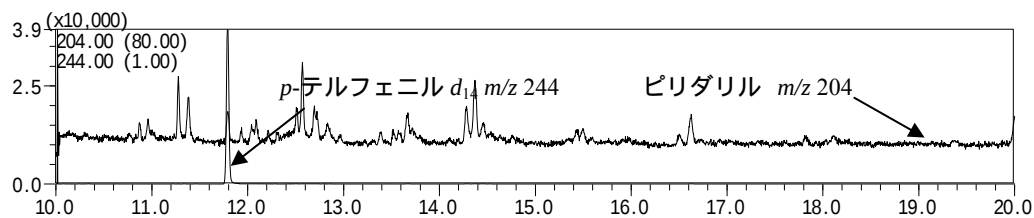


図 9-3 無添加試料（生物試料）のクロマトグラム

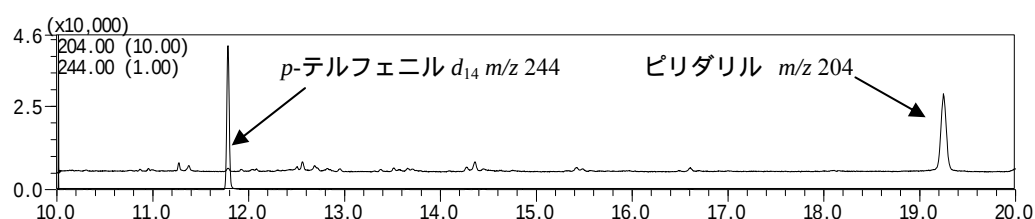


図 9-4 添加回収試験試料（生物試料）のクロマトグラム

〔保存性試験〕

保存性試験の結果を表 7 に示す。底質粗抽出液、生物粗抽出液は 4℃ の暗所に保存し、標準液は-25℃ の暗所に保存した。粗抽出液中のピリダリルは 14 日間、標準液中のピリダリルは 1 ヶ月安定であった。

表 7 保存性試験の結果

試料名		試験数	初期濃度	残存率(%)	
				14 日間	1 ヶ月
粗抽出液	底質	2	5.4 ng/g-dry	105	-
	生物	2	5.2 ng/g-wet	114	-
標準液		2	20 ng/mL	98	98

〔シリカゲルカートリッジの分画試験結果〕

シリカゲルカートリッジ(Supelclean LC-Si)に、対象物質を 50 ng 添加し、ヘキサン、酢酸エチル/ヘキサン(1:99) による分画試験を行った。試験結果を表 8-1 に示す。

ピリダリルはヘキサンでは溶出せず、酢酸エチル/ヘキサン(1:99) の 5～10 mL の画分に 100%溶出した。

表 8-1 の結果をもとに、1%酢酸エチル/ヘキサンによる溶出について、2 mL ごとの画分に分けて、溶出パターンを調べた試験結果を表 8-2 に示す。6～10 mL の間で 100%溶出されたため、今回の分析法では、5～10 mL の画分を分析に用いることとした。

表 8-1 シリカゲルカートリッジ分画試験結果

溶出液量		回収率 (%)			
		0 ~ 5 (mL)	5 ~ 10 (mL)	10 ~ 15 (mL)	15 ~ 20 (mL)
溶出溶媒	ヘキサン	0	0	0	0
	酢酸エチル/ヘキサン(1:99)	0	100	0	0

表 8-2 1%酢酸エチル/ヘキサンによる分画試験結果

溶出液量		回収率 (%)					
		0 ~ 2 (mL)	2 ~ 4 (mL)	4 ~ 6 (mL)	6 ~ 8 (mL)	8 ~ 10 (mL)	10 ~ 12 (mL)
酢酸エチル/ヘキサン(1:99)		0	0	0	95	5	0

〔極性の異なるカラムによる分析〕

ピリダリルは、 m/z 204 以外は、強度が小さいため、濃度が MDL レベルの試料では、他のフラグメントイオンによる確認は難しい。その場合、極性の異なるカラムを用いて確認を行う。図 10-1 ~ 10-3 に BPX-50 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)を用い、DB-5ms と同じの温度条件で測定した場合のクロマトグラムを示す。

BPX-50 の場合、ピリダリルは、18.6 分にピークが認められ、DB-5ms と比較して保持時間が 0.8 分程度短くなった。

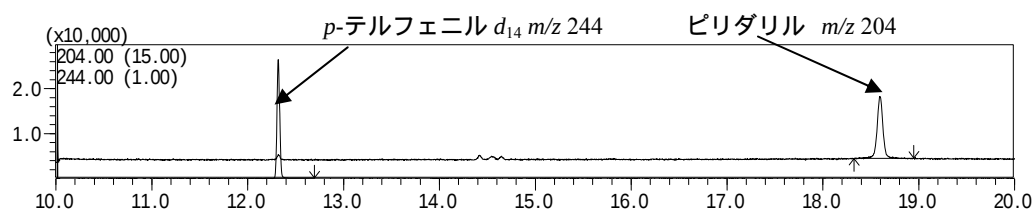


図 10-1 ピリダリル標準液(20.0 ng/L) のクロマトグラム
(カラム : BPX-50 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm))

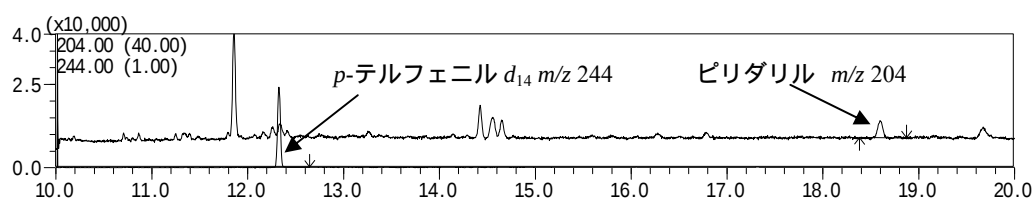


図 10-2 MDL 試料 (底質) のクロマトグラム
(カラム : BPX-50 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm))

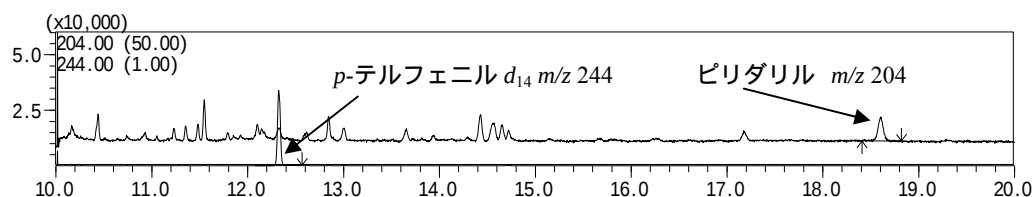


図 10-3 MDL 試料 (生物) のクロマトグラム
(カラム : BPX-50 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm))

〔環境試料の分析〕

底質試料 (横浜港)、生物試料 (サンマ) とともに、ピリダリルは不検出であった。クロマトグラムは、〔添加回収試験〕の図 10-1、10-3 を参照する。

【評価】

本方法は、底質試料及び生物試料中のピリダリルの分析に適用可能であり、MDL は、1.1 ng/g-dry (底質)、0.75 ng/g-wet (生物) であった。操作ブランクは不検出であり、底質及び生物の環境試料からは検出されなかった。確認イオンの強度が小さいことから、MDL に近い濃度では、確認イオンによる確認が困

難な場合が想定される。その場合は、異なる極性のカラムでピリダリルの存在を確認する必要がある。

【参考文献】

厚生労働省：食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について - ピリダリル試験法（農作物）、平成 17 年 1 月

【担当者連絡先】

所属先名称 ： 横浜市環境科学研究所
所属先住所 ： 〒235-0012 神奈川県横浜市磯子区滝頭 1-2-15
 TEL 045-752-2605 FAX 045-752-2609
担当者名 ： 酒井 学
E-mail ： ma02-sakai@city.yokohama.jp

2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)phenyl=3-[5-(trifluoromethyl)-2-pyridyloxy]propyl ether (Pyridalyl)

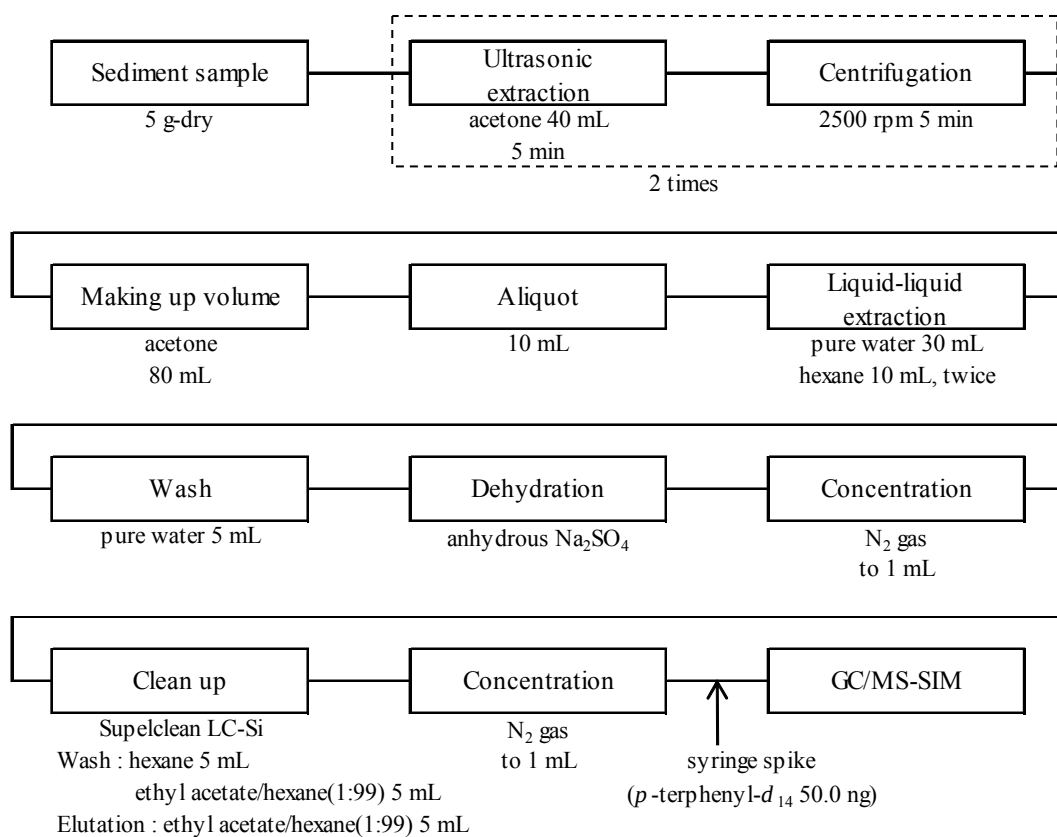
An Analytical method has been developed for the determination of pyridalyl in the sediment and biological samples using gas-chromatography mass spectrometry (GC/MS) .

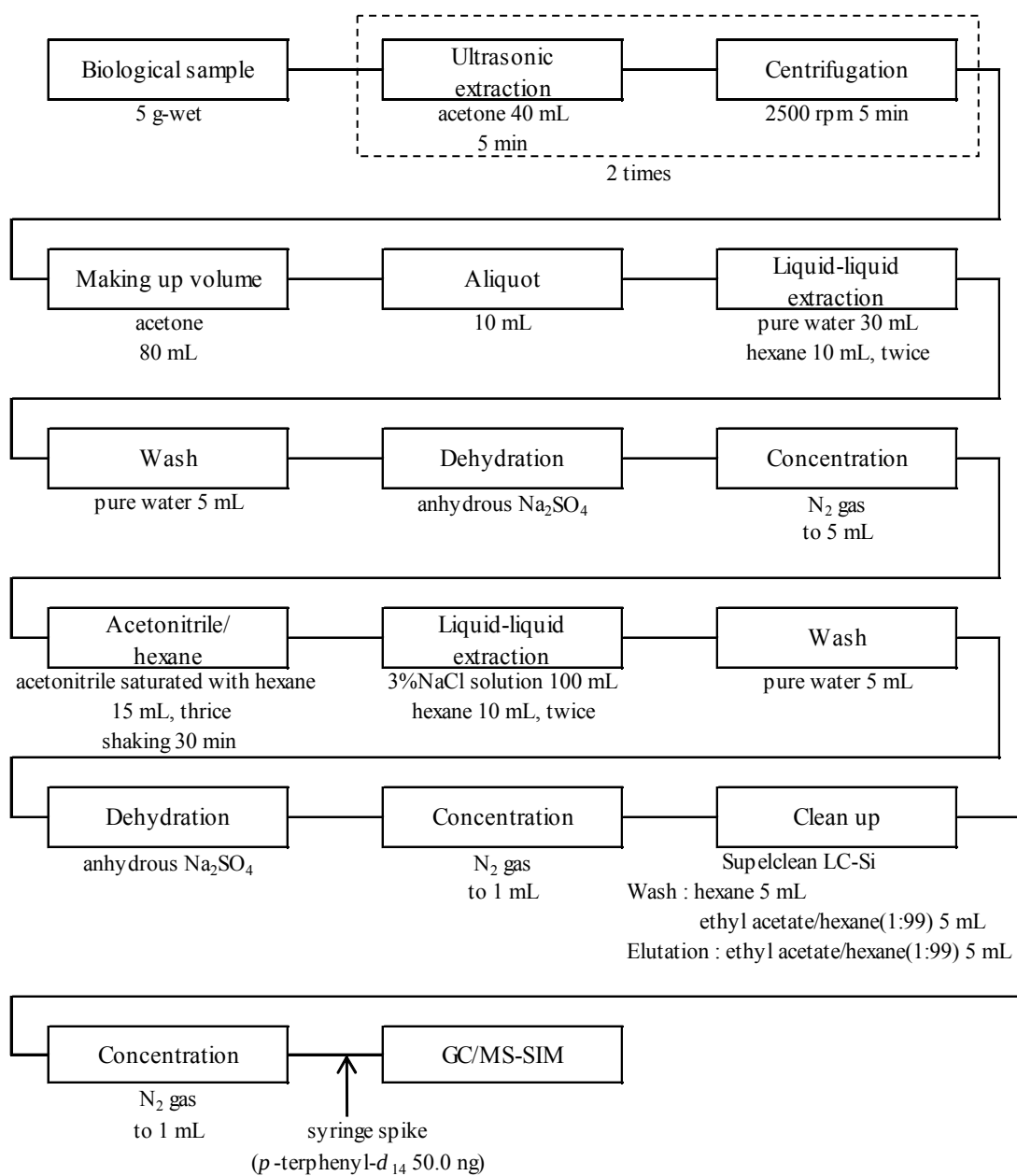
A sediment sample (5.00 g-dry) is extracted with acetone (40 mL) and the extract is collected after centrifugation for 5 min (2500 rpm) , twice. The volume of combined acetone extract is adjusted to 80 mL and mixed well.

Ten milliliter of the combined acetone extract is mixed with distilled water (30 mL) and hexane (10 mL). Hexane extraction is conducted twice and the hexane extraction is concentrated to 1 mL. The concentrated hexane extract is cleaned up by a silicagel cartridge (LC-Si, 1 g). The cartridge is washed with hexane (5 mL) and 1%ethyl acetate/hexane(5 mL) and eluted with 1%ethyl acetate/hexane(5 mL). The elute is concentrated to 1 mL by a stream of nitrogen gas. The concentrated sample is measured by GC/MS after addition of *p*-terphenyl- d_{14} (50.0 ng). The method detection limit (MDL) for a sediment sample is 1.1 ng/g-dry and the average of recoveries (n=5) is 120%.

A biological sample (5.00 g-wet) is extracted with acetone (40 mL) and the extract is collected after centrifugation for 5 min (2500 rpm) , twice. The volume of combined acetone extract is adjusted to 80 mL and mixed well.

Ten milliliter of the combined acetone extract is mixed with distilled water (30 mL) and hexane (10 mL). Hexane extraction is conducted twice, and hexane extraction is concentrated to 5 mL. The concentrated hexane is extracted by shaking with acetonitrile (15 mL) three times . Three acetonitrile fraction are combined and mixed with 3% NaCl aqueous solution (100 mL) and hexane (10 mL) . Hexane extraction is conducted twice and the combined hexane extraction is concentrated to 1 mL. The concentrated hexane extract is cleaned up by a silicagel cartridge (LC-Si, 1 g). The cartridge is washed with hexane (5 mL) and 1% ethyl acetate/hexane(5 mL) and eluted with 1% ethyl acetate/hexane (5 mL) . The elute is concentrated to 1 mL by a stream of nitrogen gas. The concentrated sample is measured by GC/MS after addition of *p*-terphenyl- d_{14} (50 ng). The method detection limit for a biological sample is 0.75 ng/g-wet and the average of recoveries (n=5) is 110%.





物質名	分析法フローシート	備考
2,6-ジクロロ 4-(3,3-ジクロロアリ ルオキシ)フェ ニル=3-[5-(トリフ ルオロメチル)-2- ピリジルオキシ] プロピルエーテル 2,6-Dichloro-4-(3,3- dichloroallyloxy)ph enyl=3-[5- (trifluoromethyl)-2- pyridyloxy]propyl ether 別名：ピリダリル	【底質】 【生物】	分析原理： GC/MS-SIM 検出下限値： 【底質】 (ng/g-dry) 1.1 【生物】 (ng/g-wet) 0.75 分析条件： 機器 GC/MS： GCMS-QP2010 Plus（島津製作所） カラム：DB-5ms (Agilent)(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)