

各試験溶液を GC-AED に注入して得られたクロマトグラム上のピークの保持時間で定性し、またそのピーク面積値を用いて、絶対検量線法で定量した

## C 研究結果及び考察

### 1 GC-AED による農薬の検出

BHC, DDT, クロロタロニル, ディルドリン, プロシミドンなど分子内に塩素を有する 25 農薬及びキャプタン, エンドスルファンなど塩素及び硫黄を有する 7 農薬, 計 32 農薬 (表 1) について検討した。これら 32 農薬のうち, 塩素のみを有する 25 農薬は塩素を, また, 塩素及び硫黄を有する 7 農薬は塩素及び硫黄をターゲット元素として測定したところ, 1 ng (1 ppm 溶液を 1  $\mu$ L 注入) の注入量で十分に検出できた (図 1, 2)

### 2 妨害成分の多い試料を用いた添加回収試験

硫黄含有成分などの GC 測定妨害物質が多く含まれている長ネギ, タマネギ及びシイタケを用いた 農薬の添加に際しては, 32 農薬全てを同時に添加して試験した場合ピークが重なり定量が困難になることから, 16 (表 1 の No 1 ~ 16), 7 (表 1 の No 17 ~ 23) 及び 9 (表 1 の No 24 ~ 32) 農薬ずつの 3 群に分けた 試料中の濃度がクロルフェニル及びジコホールは 0.2 ppm, その他の農薬は 0.1 ppm となるように添加し, 2 時間放置後, 本法に従い回収試験を実施した GC-AED クロマトグラムの例として, タマネギ抽出液のクロマトグラムを図 3, 4 に示した。塩素をターゲットとしたとき, 無添加のものは夾雑ピークなどの妨害は全く見られず, 農薬を添加したものはそれら農薬のピークのみが検出され, 農薬の有無及び定量が容易であった。硫黄をターゲットとしたときは硫黄を有する 7 農薬は全て検出されたが, 夾雑ピークが多く精度良く定

量することはやや困難であった。表 2 に塩素をターゲット元素としたときの回収結果を示した。長ねぎは, p,p'-DDD, p,p'-DDT, TPN, クロメトキシニル, キャプタン, ジクロフルアニド及びカプタホールについては 50 %程度の回収率であった。たまねぎは, TPN が約 30 %と低く, p,p'-DDT, キャプタン, ジクロフルアニド及びカプタホールは 50%程度であった。シイタケは, キャプタン, ジクロフルアニド及びカプタホールの 3 農薬は検出されず, また, TPN は 13%と低かった。その他の農薬はいずれもほぼ 70 %以上の回収率であった。TPN, キャプタン及びカプタホールの回収率が低かった理由としては, 酸を添加せずに抽出を行ったためと考えられた

### 3. 検出器の特性比較

GC-AED 用試験溶液をヘキサンで 10 倍希釈して GC-ECD に注入した GC-ECD クロマトグラムを図 5 に, その測定結果から得られた回収率を表 3 に示した。長ネギのジコホール, タマネギのジコホール, クロルプロピレート及びシイタケの  $\delta$ -BHC, ジコホールでは 110 ~ 150 %程度の回収率であった。

AED と ECD の検出器の違いによる測定結果の違いを ECD/AED の比で比較し, 比較的差が大きかった農薬についてまとめ, 表 4 に示した。長ネギでは p,p'-DDT が約 2.3 倍, クロメトキシニル, p,p'-DDD 及び TPN が 1.5 ~ 1.8 倍の違いが見られた。タマネギでは p,p'-DDT, クロルプロピレートが 1.6 ~ 1.8 倍, シイタケでは  $\delta$ -BHC, ジコホール, クロメトキシニルが約 1.4 倍の違いが見られた。一方, 長ネギのキャプタン, カプタホール, 及びタマネギの TPN では ECD から算出された回収率は AED から得られた結果の 1/2 であった。これらの違いは, 感度の差により低感度のものの定量誤差が大きく現れたとも考えられるが,

主要因としては天然成分による夾雑ピークの影響，あるいはマトリックス効果が大きく現れたことによるものと推察された

次に，比較的妨害成分の多いカモミールの抽出液について，クロルピリホスを試料中濃度で 0.05 ppm となるように添加し，AED（ターゲット元素 塩素，硫黄，リン），ECD，FPD 及び NPD を用いて測定し，得られたクロマトグラムを図 6～11 に示した AED（塩素）以外の検出では，いずれも妨害成分の影響を受け，定量が困難であった。なお，GC/MS を用いたときのマスクロマトグラム例及び当該保持時間におけるマススペクトルを図 12（クロルピリホス標準溶液）及び 13（クロルピリホスを添加したカモミール抽出液）に示した。保持時間の僅かなズレ（0.1 分）が観察され，ベースピークである  $m/z$  197 での測定は困難であった。また，マススペクトルは大きく異なっており，確認には精製が不可欠であることが示唆された。

今回の検討から，AED はやや検出感度は劣るものの，選択性が非常に優れているため，簡易な精製で妨害成分を多量に含む試料中の農薬，特に塩素を有する農薬の分析に利用できることが示された。

## D 研究発表

### 1 学会発表

立石恭也，永山敏廣，高野伊知郎ら  
GC-AED を用いたネギ類，キノコ類中塩素及び硫黄含有農薬の分析，日本食品衛生学会第 81 回学術講演会，平成 13 年 5 月 17 日，東京

立石恭也，永山敏廣，高野伊知郎ら  
GC-AED を用いたネギ類，キノコ類中塩素及び硫黄含有農薬の分析（第 2 報），日本食品衛生学会第 85 回学術講演会，平成 15 年 5 月，東京

表 1 検討した農薬

塩素を有する農薬		塩素及び硫黄を有する農薬	
No	農薬名	No	農薬名
1	$\alpha$ -BHC	9	エンドスルファン-I
2	$\beta$ -BHC	12	エンドスルファン-II
3	$\gamma$ -BHC	13	エンドスルファンサルフェート
4	$\delta$ -BHC	14	カブタホール
30	<i>o, p'</i> -DDT	8	キャプタン
21	<i>p, p'</i> -DDD	5	ジクロフルアニド
19	<i>p, p'</i> -DDE	16	テトラジホン
31	<i>p, p'</i> -DDT		
6	アルドリソ		
29	エンドリン		
17	キソゼソ(PCNB)		
32	クロメキシソ		
22	クロルニトロフェソ(CNP)		
10	クロルフェナピソ		
20	クロルプロピレソ		
11	クロルベンジレソ		
25	クロロタロソ(TPN)		
24	ジクロラン(CNA)		
23	ジコホール		
28	ディソ		
26	ピソ		
27	プロシソ		
18	ヘソ		
7	ヘソ エソ		
15	メソ		

表 2 AED(塩素)による添加回収試験結果

農薬名	長ネギ	タマネギ	シイタケ
$\alpha$ -BHC	92.5	86.9	95.4
$\beta$ -BHC	97.4	94.8	92.6
$\gamma$ -BHC	101.6	89.0	91.8
$\delta$ -BHC	96.1	92.1	99.2
<i>p, p'</i> -DDD	51.9	90.6	75.2
<i>p, p'</i> -DDE	87.6	95.6	74.4
<i>p, p'</i> -DDT	45.9	46.8	75.3
<i>o, p'</i> -DDT	69.9	81.7	81.4
アルドリソ	88.5	71.3	89.2
エンドスルファン-I	97.7	91.1	97.0
エンドスルファン-II	77.3	95.6	88.9
エンドスルファンサルフェソ	85.2	91.5	94.0
エンドリン	79.9	91.2	80.2
カブタホール	55.0	54.5	0.0
キャプタン	48.4	64.1	0.0
キソゼソ(PCNB)	89.9	83.9	72.1
クロメキシソ	54.2	83.0	72.3
クロルニトロフェソ(CNP)	83.4	99.8	73.5
クロルフェナピソ	113.6	96.0	102.7
クロルプロピレソ	65.7	70.2	66.3
クロルベンジレソ	77.6	85.0	88.2
クロロタロソ(TPN)	46.0	29.1	13.2
ジクロフルアソ	58.8	49.8	0.0
ジクロラン(CNA)	69.7	92.4	83.0
ジコホール	96.8	110.0	96.3
ディソ	76.7	86.9	83.8
テソ	75.2	89.9	96.3
ピソ	68.2	90.9	82.2
プロシソ	74.3	89.3	83.5
ヘソ	96.8	80.6	77.6
ヘソ エソ	99.9	86.1	94.2
メソ	109.9	93.1	95.4

表3 ECDを用いたときの添加回収試験結果

農 業 名	長ネギ	タマネギ	シイタケ
α-BHC	84.2	78.4	90.8
β-BHC	89.3	88.3	94.3
γ-BHC	82.8	78.3	89.9
δ-BHC	88.6	85.8	147.1
p, p'-DDD	86.5	104.5	89.4
p, p'-DDE	87.3	103.9	86.5
p, p'-DDT	106.9	77.8	94.5
o, p'-DDT	92.7	86.8	92.7
アルドリン	73.3	73.7	85.8
エンドスルファン-I	87.2	84.2	92.8
エンドスルファン-II	88.6	87.8	94.7
エンドスルファンサルフェート	88.8	86.6	93.3
エンドリン	101.7	98.7	95.1
カプタホール	27.7	42.9	1.7
キャプタン	22.3	40.2	0.0
キントゼン(PCNB)	79.7	85.4	85.8
クロメキシニル	100.6	96.9	95.4
クロルニトロフェン(CNP)	84.2	101.2	89.3
クロロタロニル(TPN)	67.4	20.0	12.5
クロロフェナピル	88.8	87.4	94.6
クロロプロピレート	78.2	127.6	85.8
クロロベンジレート	85.8	99.4	100.6
ジクロフルアニド	32.4	41.1	6.1
ジクロラン(CNA)	89.2	86.4	84.0
ジコホール	124.5	109.3	143.0
ディルドリン	90.2	92.8	88.3
テトラジホン	92.4	95.3	96.2
ピンクロゾリン	89.0	88.2	86.5
プロシミドン	74.1	81.8	93.8
ヘプタクロル	78.5	92.0	88.1
ヘプタクロル エポキサイド	89.2	85.8	92.2
メトキシクロル	95.7	84.4	95.5

表4 検出器の違いによる定量結果の比較(ECD/AED)

農業名	長 ネ ギ			タマネギ			シイタ	
	AED	ECD	ECD/AED	AED	ECD	ECD/AED	AED	ECD
δ-BHC	96.1	88.6	0.92	92.1	85.8	0.93	99.2	147
p, p'-DDD	51.9	86.5	1.67	90.6	104.5	1.15	75.2	89
p, p'-DDT	45.9	106.9	2.33	46.8	77.8	1.66	75.3	94
o, p'-DDT	69.9	92.7	1.33	81.7	86.8	1.06	81.4	92
ピンクロゾリン	68.2	89.0	1.30	90.9	88.2	0.97	82.2	86
クロロプロピレート	65.7	78.2	1.19	70.2	127.6	1.82	66.3	85
クロロタロニル(TPN)	46.0	67.4	1.46	46.0	20.0	0.44	13.2	12
ジコホール	96.8	124.5	1.29	110.0	109.3	0.99	96.8	143
クロメキシニル	54.2	100.6	1.86	83.0	96.9	1.17	72.3	95
キャプタン	48.4	22.3	0.46	64.1	40.2	0.63	0.0	0
ジクロフルアニド	58.8	32.4	0.55	49.8	41.1	0.82	0.0	6
カプタホール	55.0	27.7	0.50	54.5	42.9	0.79	0.0	1

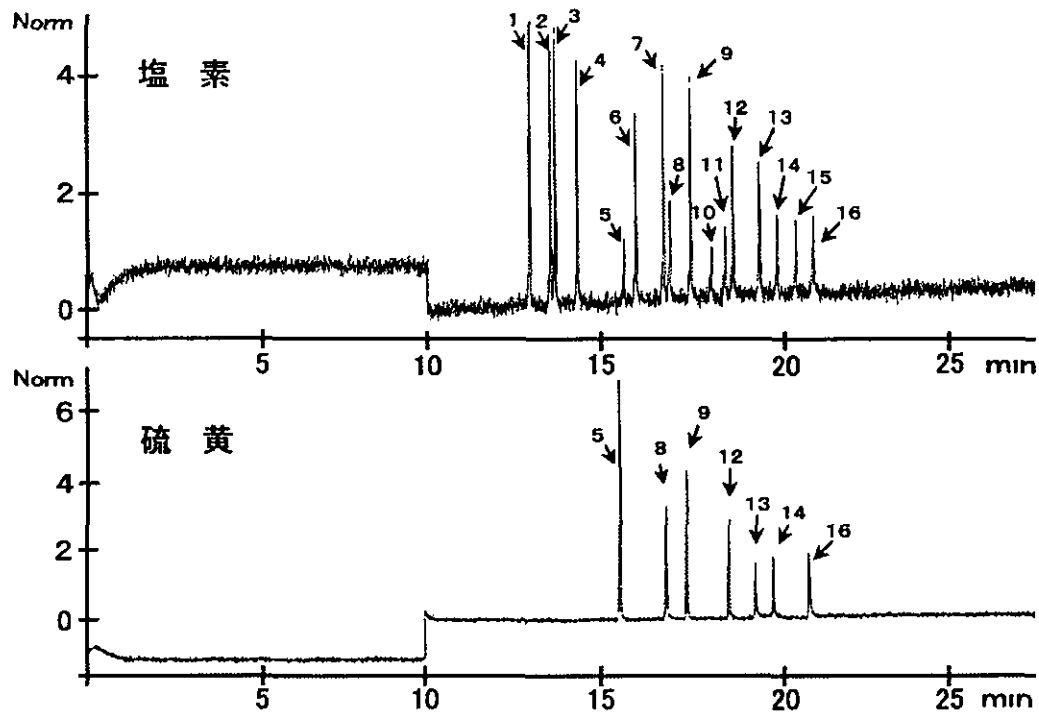


図 1 16 農薬混合標準溶液(各 1 ppm)の GC-AED クロマトグラム

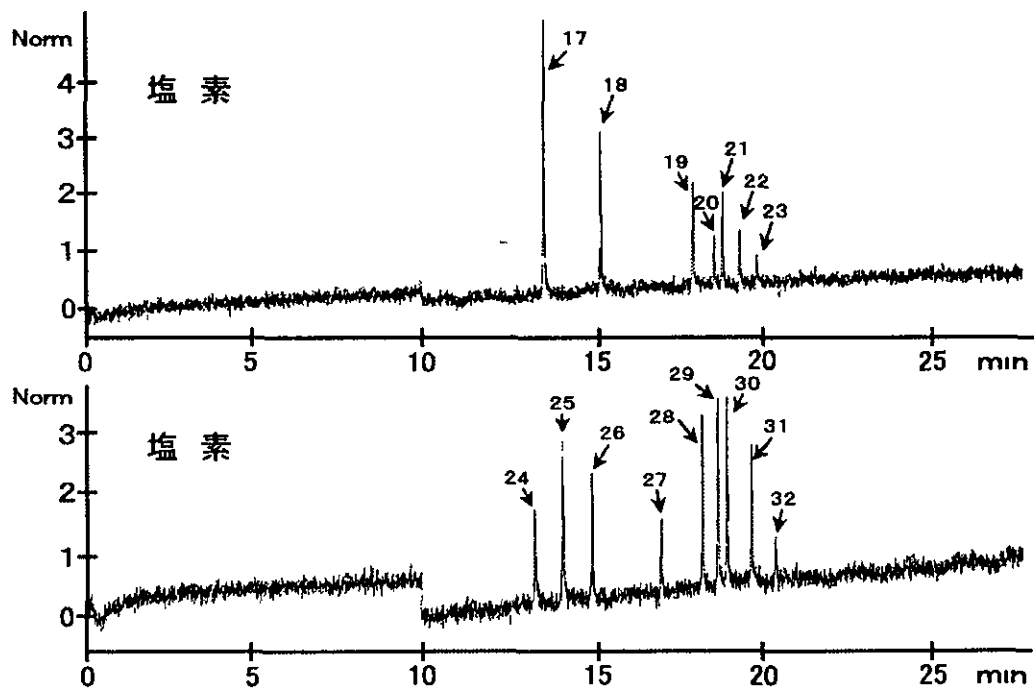


図 2 7 及び 9 農薬混合標準溶液(各 1 ppm)の GC-AED クロマトグラム

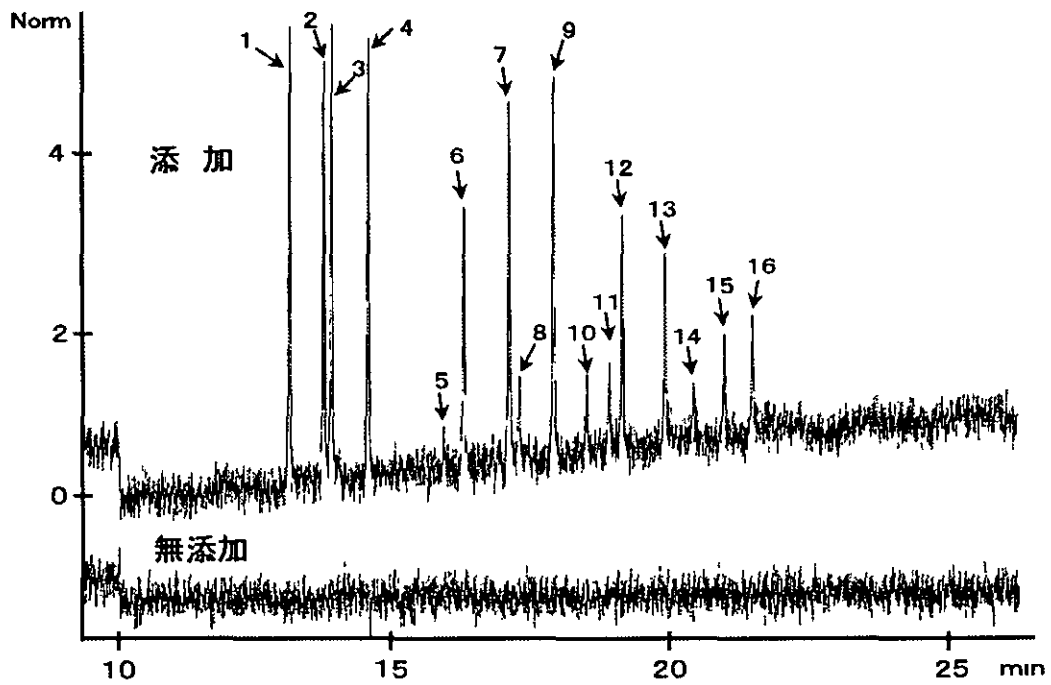


図3 タマネギ抽出液の GC-AED (塩素) クロマトグラム

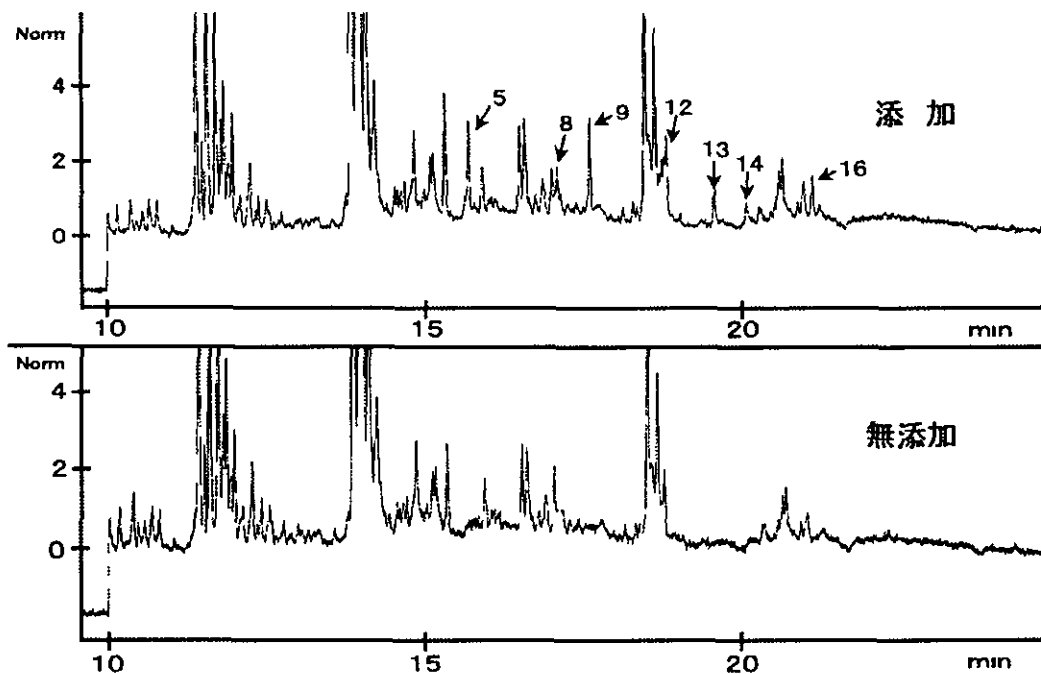


図4 タマネギ抽出液の GC-AED (硫黄) クロマトグラム

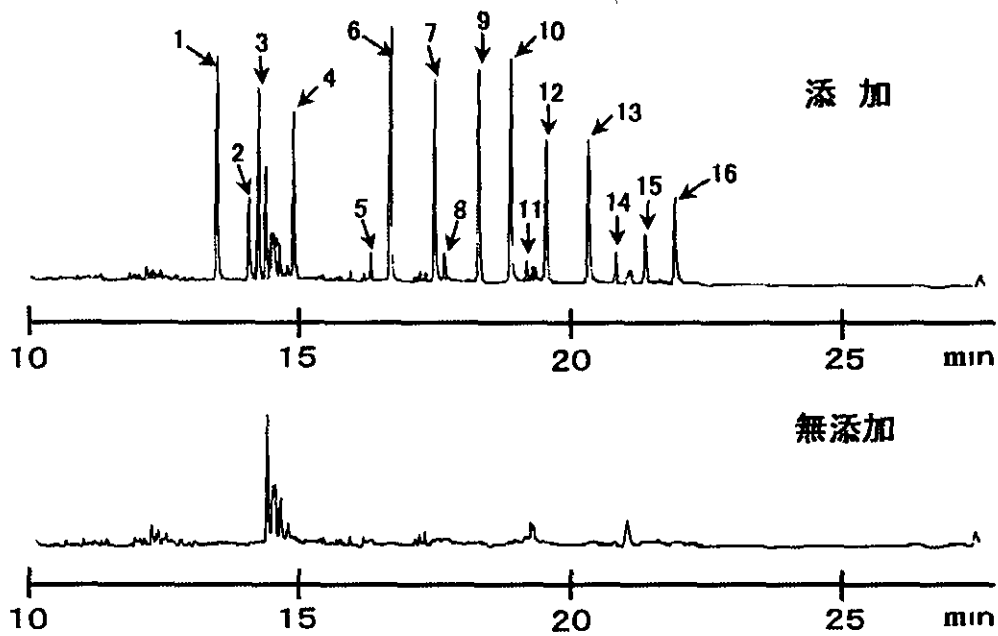


図 5 タマネギ抽出液の GC-ECD クロマトグラム

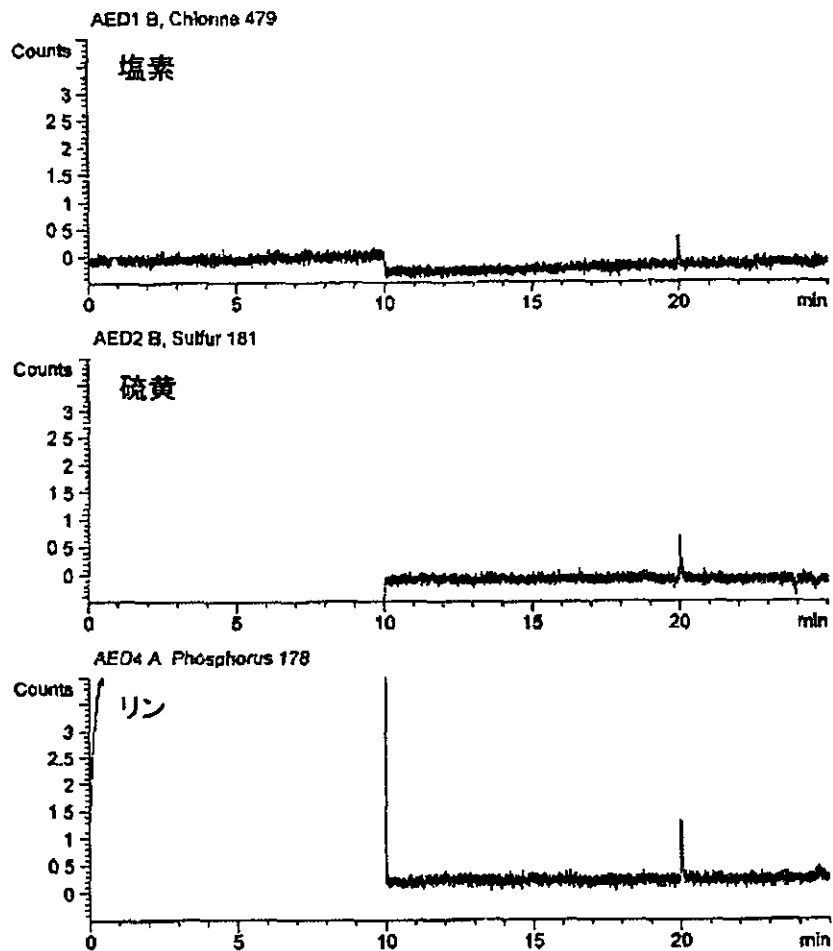


図 6 クロルピリホス標準溶液(0.5 ppm)の GC-AED クロマトグラム

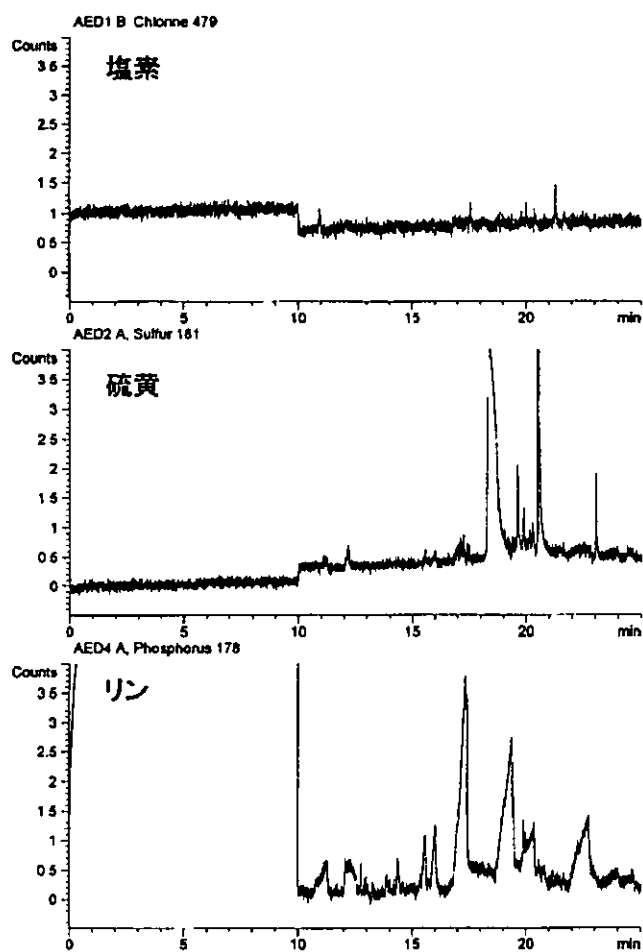


図 7 カモミール抽出溶液(無添加)の GC-AED クロマトグラム

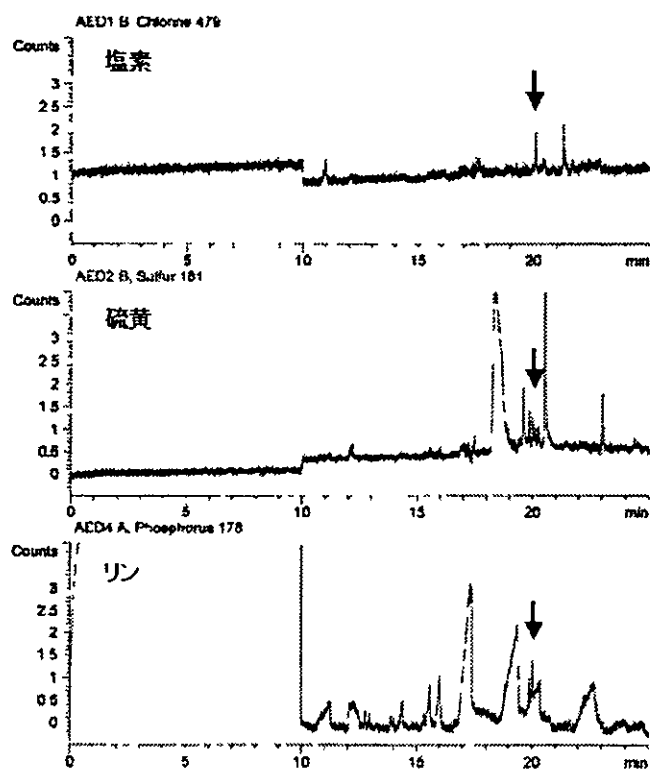


図 8 カモミール抽出溶液(クロルピリホス添加, 試料中 0.05 ppm) の GC-AED クロマトグラム



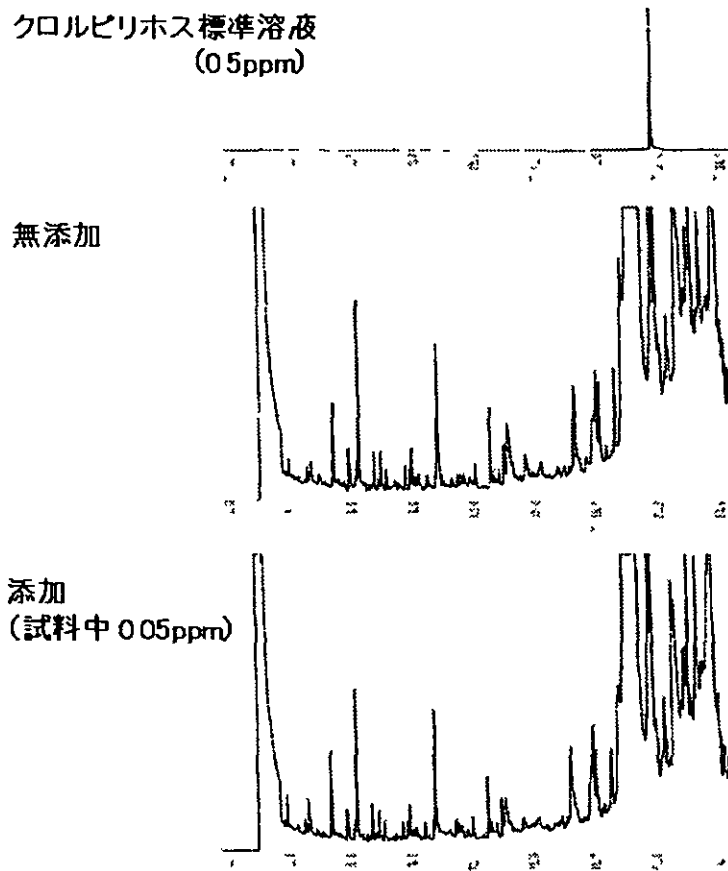


図 9 カモミール抽出溶液(クロルピリホス添加, 試料中 0.05 ppm)の GC-ECD クロマトグラム

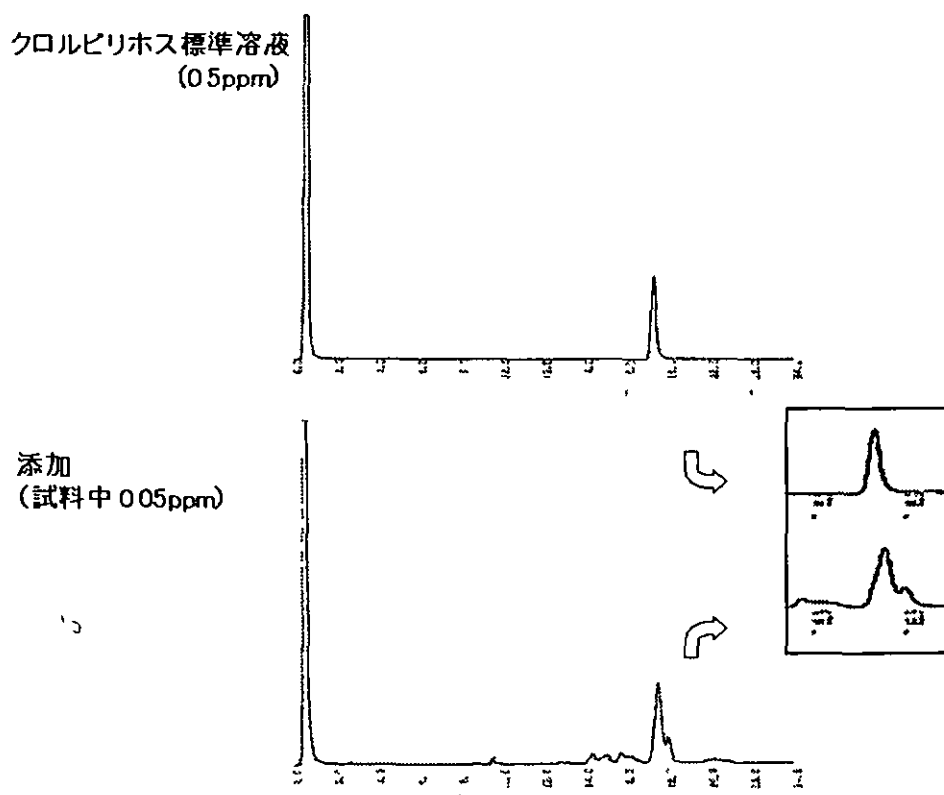


図 10 カモミール抽出溶液(クロルピリホス添加, 試料中 0.05 ppm)の GC-FPD[P フィルター]クロマトグラム

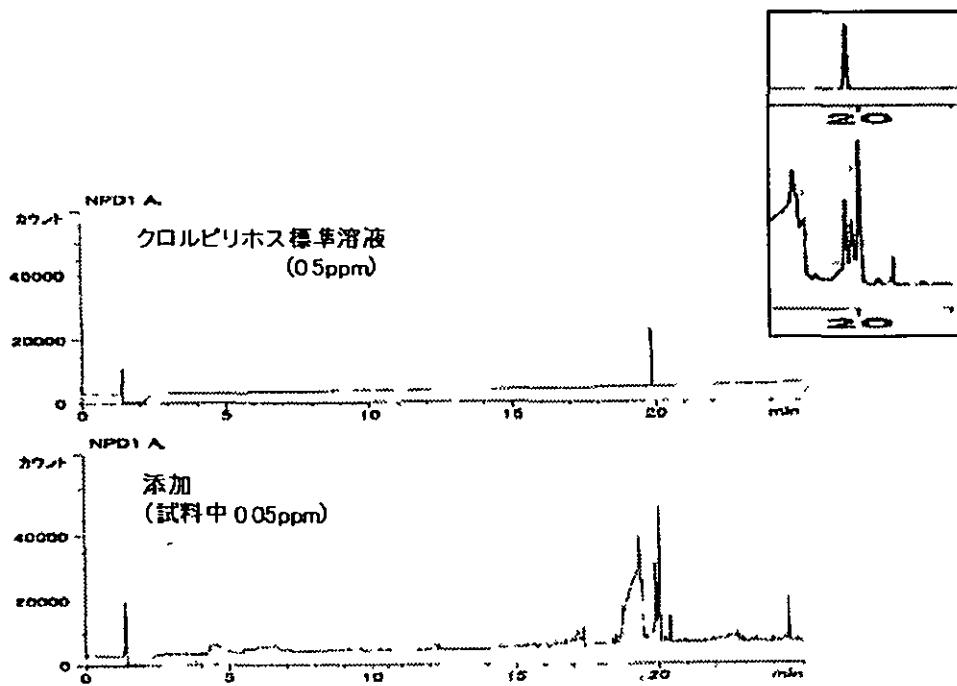


図 11 カモミール抽出溶液(クロルピリホス添加, 試料中 0.05 ppm) の GC-NPD クロマトグラム

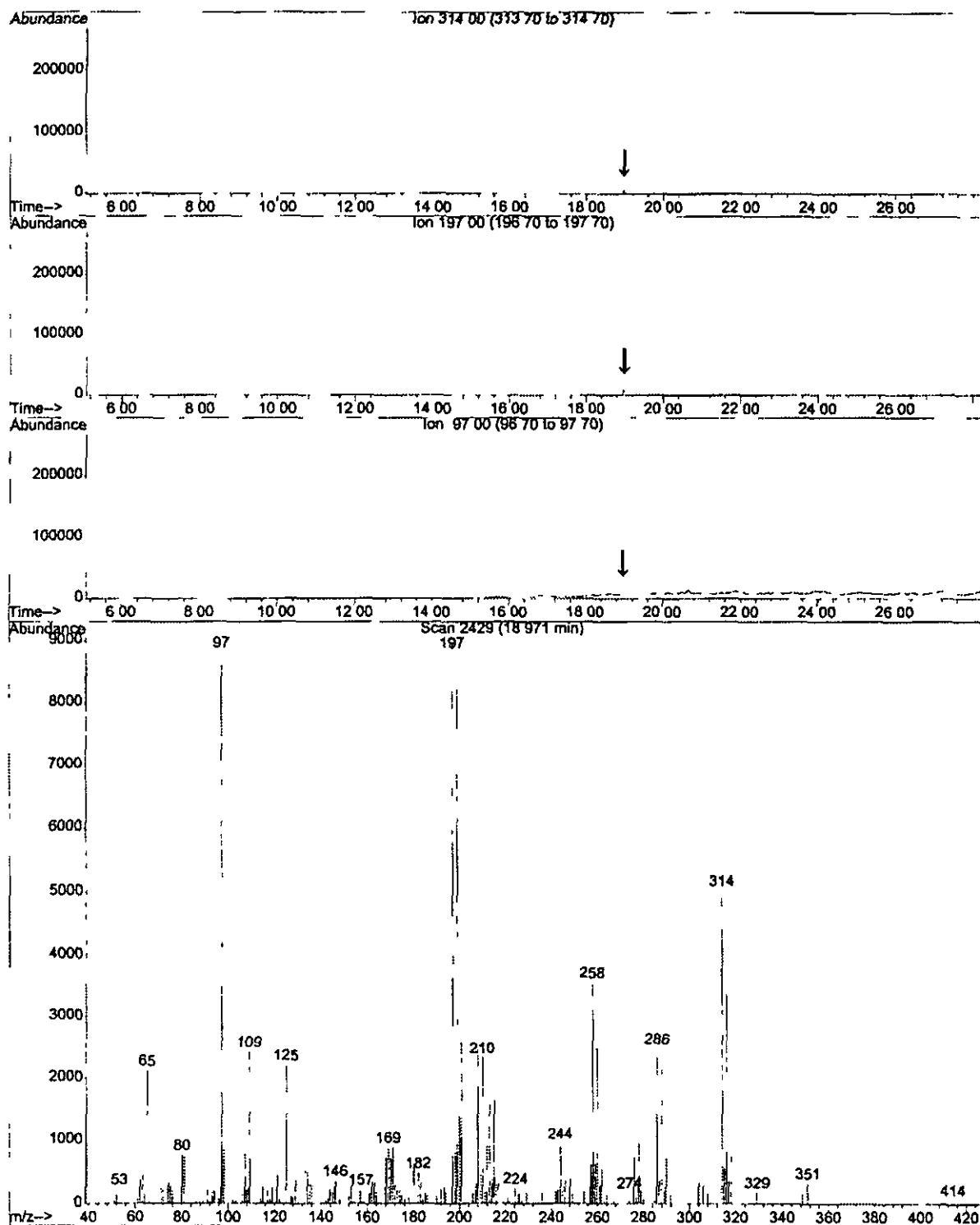


図 12 クロルピリホス標準溶液(0.5 ppm)の GC-MS クロマトグラム及び MS スペクトル

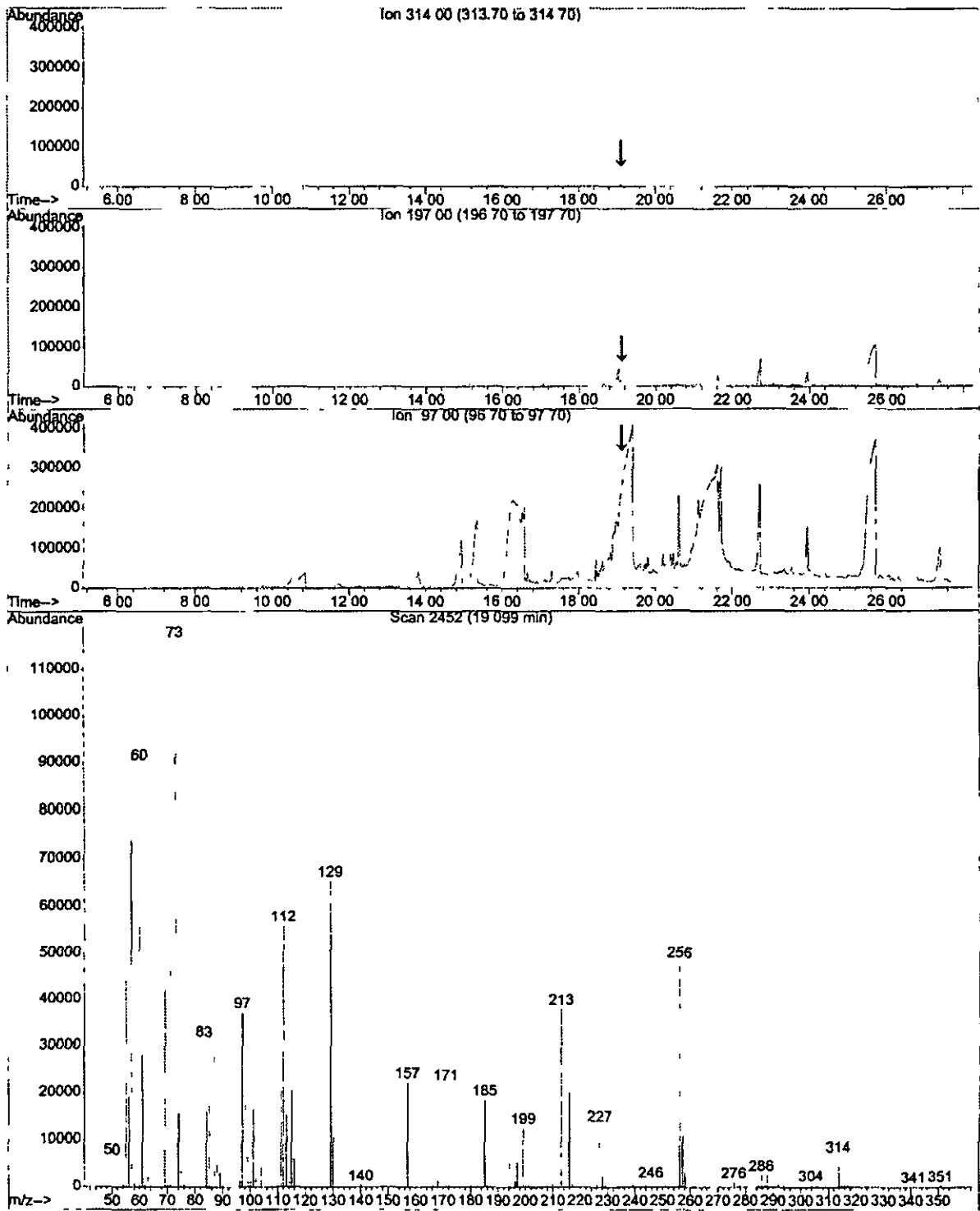


図 13 カモミール抽出液(クロルピリホス添加, 試料中 0.05ppm) の GC-MS クロマトグラム及び MS スペクトル