

農作物中の17種有機塩素系農薬及び9種ピレスロイド系農薬の同時分析法の検討

根本 了*・忠田吉弘*・長尾影文*・佐々木久美子・豊田正武

Studies on Simultaneous Determination of 17 Organochlorine and 9 Pyrethroid Pesticides in Agricultural Products

Satoru Nemoto*, Yoshihiro Tyuda*, Akihumi Nagao*, Kumiko Sasaki, Masatake Toyoda

A method for simultaneous determination of 17 organochlorine and 9 pyrethroid pesticides in agricultural products by capillary GC with ECD detection was studied. The samples were extracted with acetone under acidic conditions followed by Florisil column clean-up and then injected into a GC-ECD. The organochlorine pesticides used in this study included unstable captan and captafol in the homogenized preparations of fruits and vegetables. Captan and captafol were also found to decompose in rice and wheat samples when the samples were allowed to stand after the addition of water. Addition of phosphoric acid to the samples was effective in preventing the decomposition of captan and captafol. Recovery of the pesticides investigated in this study was not decreased by the addition of phosphoric acid. Addition of phosphoric acid was also effective in removing interfering substances from onion extract.

Recovery of organochlorine and pyrethroid pesticides from samples spiked at levels of 0.05-0.25 ppm by the proposed method was 51.4-100.8% for rice and wheat and 60.1-119.0% for vegetables.

Keywords: pesticide, organochlorine, pyrethroid, Florisil column, agricultural product

緒 言

有機塩素系農薬とピレスロイド系農薬はともに電子捕獲型検出器 (ECD) に感度を有するが、告示分析法ではこれらは別々に分析されており、また、ECD を用いてこれらの同時分析を試みた報告は少ない¹⁾。そこで、フロリジルカラムによるクリーンアップ過程において、これらを系統的に溶出して同時に分析する方法について検討した。今回検討した有機塩素系農薬のうちキャプタン及びカプタホールは、試料をホモジナイズするときあるいは GC 測定時に分解することが指摘されている²⁻⁴⁾。試料をホモジナイズする際のキャプタン及びカプタホールの分解は試料の pH を酸性にすることで防ぐことができるとされている^{2,3)}ので、抽出操作の際にリン酸を添加することにより分解を抑える方法について検討するとともに、リン酸酸性条件下で抽出した場合の他の有機塩素系農薬及びピレスロイド系農薬に対する影響について検討した。

実験方法

1. 試料

米 (玄米)、小麦、きゅうり、キャベツ、だいこん (根) 及びたまねぎを用いた。

2. 試薬及び試液

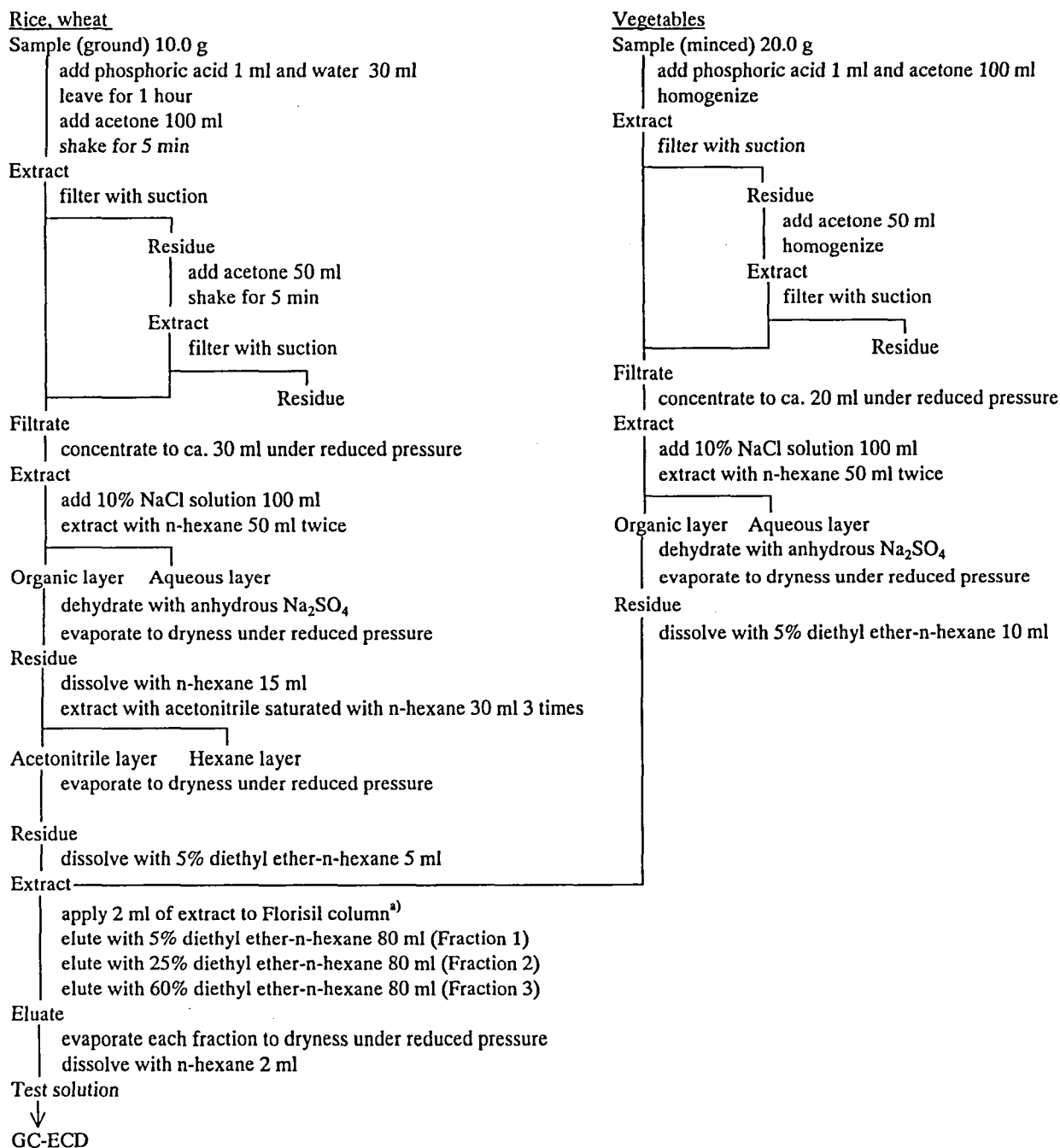
各農薬標準品: α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, p,p' -DDD, p,p' -DDE, p,p' -DDT, o,p' -DDT, アルドリン, エンドリン, カプタホール, キャプタン, クロルベンジレート, ジコホール, ディルドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシサイド, シハロトリン, シフルトリン, シベルメトリン, デルタメトリン, トラロメトリン, フェンバレレート, フルシトリネート, フルバリネート, ベルメトリンは、林純薬工業 (株), リーデル・デ・ヘーン社及び和光純薬工業 (株) 製の残留農薬試験用標準試薬を用いた。

各農薬標準原液: 各農薬標準品を n-ヘキサン (ヘキサン) で溶解して (溶解しにくい場合にはできるだけ少量のアセトンで溶解後ヘキサンで希釈して) 1 mg/ml の濃度に調製し冷凍庫 (-20°C) に保存した。

標準混合溶液 A: α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, p,p' -DDD, p,p' -DDE, p,p' -DDT, o,p' -DDT, アルドリン, カプタホール, キャプタン, ディルドリン, ヘプタクロル及びヘプタクロルエポキシサイドが各々 10 μ g/ml の濃度に、

* 農林水産省東京農林水産消費技術センター

To whom correspondence should be addressed: Satoru Nemoto; Kamiyoga 1-18-1, Setagaya, Tokyo 158-8501, Japan; Tel: 03-3700-1141 ext.334; Fax: 03-3707-6950; E-mail: nemoto@nihs.go.jp



Scheme 1. Schematic diagram for determination of organochlorine and pyrethroid pesticides

a) Five g of activated Florisil was used.

またクロルベンジレート、シハロトリン、シフルトリン、デルタメトリン、フェンバレート、フルシトリネート、フルバリネート及びベルメトリンが各々50 μ g/mlの濃度になるように各農薬標準原液をとり、ヘキサンの希釈し冷凍庫に保存した。

標準混合溶液 B: エンドリンが10 μ g/mlの濃度に、またジコホール、シベルメトリン及びトラロメトリンが各々50 μ g/mlの濃度になるように各農薬標準原液をとり、ヘキサンの希釈し冷凍庫に保存した。なお、ジコホールはアセト

ン溶液中では不安定であり、また、アセトン溶液でGCに注入した場合、4,4'-ジクロロベンゾフェノン (DCBP) に分解する⁵⁾ため農薬標準原液及び標準混合溶液の調製の際にはアセトンは使用せずヘキサンを使用した。

各種有機溶媒: アセトン、ヘキサン、アセトニトリル及びジエチルエーテルは和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用試薬を用いた。

セライト: 和光純薬工業(株)製のセライト545を用いた。
 シラン処理試薬: 注入口ライナー及び石英ウールのシラ

ン処理には Surfa-Sil (Pierce Chemical 社製) を用いた。

フロリジル：和光純薬工業(株)製のフロリジル PR (残留農薬分析用) を 130℃ で一夜活性化しデシケーター内で放冷後使用した。

その他：無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用試薬を、また塩化ナトリウム及びリン酸は同社製の試薬特級を用いた。

3. 装置

フロリジルカラム：フロリジル 5 g を内径 15 mm、長さ 300 mm のコック付きガラスカラムにヘキサンで湿式充てんし、無水硫酸ナトリウム 5 g を積層した。

減圧濃縮器：ロータリーエバポレーター

粉碎機：日本精機製作所製遠心粉碎機 (米及び小麦の粉碎には孔径が 0.25 mm のメッシュスクリーンを用いた。)

ホモジナイザー：Biotrona 社製バイオトロン

ECD 付きガスクロマトグラフ (GC-ECD)：(株)島津製作所製の GC-14A を用いた。また、注入はオートインジェクター AOC-14 で行い、データ処理にはクロマトパック C-R4A を使用した。注入ライナーはシラン処理をし、内部にシラン処理した石英ウールを少量詰めたものを使用した。

4. 分析操作法

分析法の概略を Scheme 1 に示した。

4.1 試験溶液の調製

(1) 抽出操作

A) 米, 小麦

粉碎した試料 10.0 g にリン酸 1 ml 及び水 30 ml を加え、全体に水をよくなじませてから 1 時間放置した後、アセトン 100 ml を加え 5 分間振とう抽出した。抽出液をセライトを敷いた吸引ろ過器でろ過後、ろ過盤上の残留物を採りアセトン 50 ml を用いて同様の操作を繰り返した。両アセトン抽出液を合わせ、40℃ 以下で約 30 ml になるまでアセトンを減圧留去した。得られた濃縮液をあらかじめ 10% 塩化ナトリウム溶液 100 ml を入れた分液漏斗に移し、ヘキサン 50 ml で 2 回振とう抽出した。ヘキサン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、40℃ 以下でヘキサンを減圧留去した。残留物をヘキサン 15 ml で溶解しこれを分液漏斗に移し、ヘキサン飽和アセトニトリル 30 ml で 3 回振とう抽出した。アセトニトリル層を合わせ 40℃ 以下でアセトニトリルを減圧留去した。この残留物に 5% ジエチルエーテル含有ヘキサン (E/H) 5 ml を加えて溶解し抽出液とした。

B) 野菜 (きゅうり, キャベツ, だいこん, たまねぎ)

細切均一化した試料 20.0 g にリン酸 1 ml 及びアセトン 100 ml を加えホモジナイズした後、セライトを敷いた吸引ろ過器でろ過した。ろ過盤上の残留物を採り、アセトン 50 ml を用いて同様の操作を繰り返した。両アセトン抽出液を合わせ、40℃ 以下で約 20 ml になるまでアセトンを減圧留去した。得られた濃縮液をあらかじめ 10% 塩化ナトリウム

溶液 100 ml を入れた分液漏斗に移し、ヘキサン 50 ml で 2 回振とう抽出した。ヘキサン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、40℃ 以下でヘキサンを減圧留去した。この残留物に 5% E/H 10 ml を加えて溶解し抽出液とした。

(2) フロリジルカラムによるクリーンアップ

抽出操作で得られた抽出液 2 ml (試料 4 g 相当) をフロリジルカラムに注入した後、5% E/H 80 ml (Fraction 1)、25% E/H 80 ml (Fractoin 2) 及び 60% E/H 80 ml (Fraction 3) で順次溶出した。各画分は、40℃ 以下で溶媒を減圧留去し、ヘキサン 2 ml に定容したものを試験溶液とした。

4.2 GC-ECD による定量

試験溶液 1 µl を GC に注入し、得られたピーク面積による絶対検量線法により定量した。ピレスロイド系農薬は複数のピークを与えるものがあるが定量はその総和で行った。また、GC 条件は下記の通りである。

カラム：DB-1 (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 µm、J&W 社製)、カラムの注入口側にガードカラムとして内径 0.25 mm、長さ 1 m の不活性化処理をした溶融シリカチューブ (J&W 社製) を接続した。

カラム温度：50℃ (1 min) -25℃/min -175℃ -10℃/min -300℃ (4 min)

注入口温度：250℃

検出器温度：320℃

キャリアーガス：ヘリウム (1.9 kg/cm²)

メイクアップガス：窒素 (30 ml/min)

注入量：1 µl (スプリットレス)

結果及び考察

1. エンドリン及びジコホルルの GC 注入における分解

Fig.1 にエンドリン及びジコホルルのヘキサン溶液を GC に注入したときのガスクロマトグラムを示した。注入ライナーにシラン処理をしていないものを用いた場合には、エンドリンはエンドリンアルデヒド及びエンドリンケトンに分解し、また、ジコホルルは DCBP に分解した。一方、シラン処理した注入ライナー及び石英ウールを用いた場合には分解物のピークはほとんど消失し、分解を抑えて測定することが可能であった。

試料の繰り返し注入により注入ライナーが汚れてくると、エンドリン及びジコホルルの分解ピークが大きくなっていくが、これは注入ライナーを洗浄することにより回復することが可能であった。また、面積比から求めたエンドリン及びジコホルルの分解率は、今回の検討では 10% 以内を目安とし、いずれかの農薬の分解率が 10% を越えた場合には、インサートを交換して測定を行った。なお、インサートが良好な状態での分解率は両農薬とも 5% 以内であった。このようにジコホルルあるいはエンドリンの分解を指標にすることは、GC 測定の際の装置の状態の管理に有

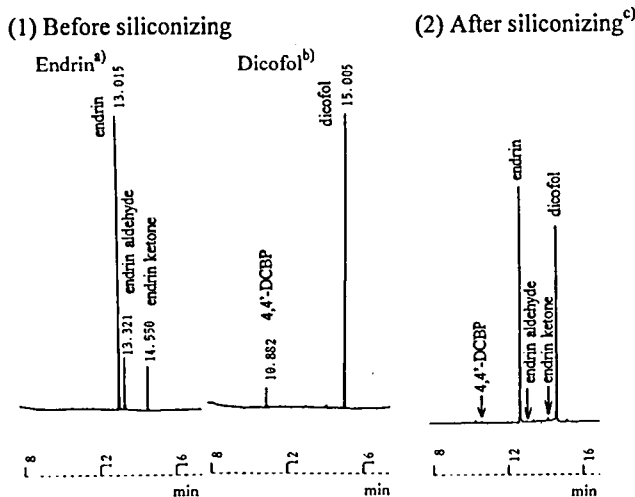


Fig.1. Gas chromatograms of endrin and dicofol by GC-ECD before and after siliconizing of GC injection liner
 a) Endrin (0.2 μ g/ml) in n-hexane was injected.
 b) Dicofol (0.8 μ g/ml) in n-hexane was injected.
 c) Mixture of endrin (0.1 μ g/ml) and dicofol (0.4 μ g/ml) in n-hexane was injected.
 4,4'-DCBP: 4,4'-dichlorobenzophenone

効な方法であると思われる。

2. GC-ECD 条件の検討

GC 条件について検討した結果、実験方法の項の4. 2 GC-ECD による定量で示した条件を設定した。Fig.2 に検討した農薬標準品のガスクロマトグラムを示した。GC 上で他の農薬と分離が困難であったシベルメトリン及び GC 中で分解しやすいエンドリン及びジコホル、更に GC 中で分解してデルタメトリンとなるトラロメトリンの4 農薬を標準混合溶液 B とし、他の農薬を標準混合溶液 A とした。また、クロルベンジレート、ジコホル及びピレスロイド系農薬は、ECD に対する感度が他の有機塩素系農薬よりも低かったことから5 倍濃度とした。なお、ピレスロイド系農薬は異性体があるため複数のピークを与えるものがあるが、これらの異性体のピークも含めた農薬の保持時間を Table 1 に示した。

3. 検量線

クロルベンジレート、ジコホル及びピレスロイド系農薬は 0.005-2.5 μ g/ml の範囲で、そのほかの有機塩素系農薬は 0.001-0.5 μ g/ml の範囲で、各農薬とも相関係数が 0.998 ~0.999 の良好な直線関係が得られた。また、各農薬の本法における定量限界値 (LOQ) を Table 1 に示したが、告示で示された定量限界値と同じか、それよりも低い値が得られた。

4. フロリジルカラムによるクリーンアップ条件の検討

佐藤らは有機塩素系農薬とピレスロイド系農薬の一斉分析法のクリーンアップに Sep-Pak アルミナ A と Sep-Pak フロリジルの連結カラムを用いているが、クロルベンジレ

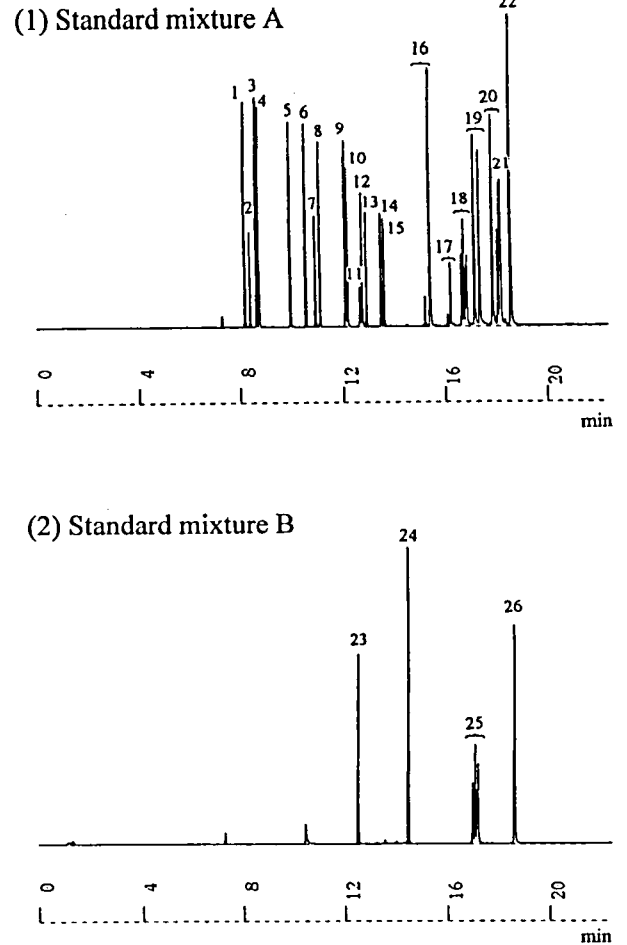


Fig.2. Gas chromatograms of standard mixture A and B by GC-ECD

1: α -BHC (0.2 ng); 2: β -BHC (0.2 ng); 3: γ -BHC (0.2 ng); 4: δ -BHC (0.2 ng); 5: heptachlor (0.2 ng); 6: aldrin (0.2 ng); 7: captan (0.2 ng); 8: heptachlor epoxide (0.2 ng); 9: *p,p'*-DDE (0.2 ng); 10: dieldrin (0.2 ng); 11: chlorobenzilate (1.0 ng); 12: *p,p'*-DDD (0.2 ng); 13: *o,p'*-DDT (0.2 ng); 14: *p,p'*-DDT (0.2 ng); 15: captafol (0.2 ng); 16: cyhalothrin (1.0 ng); 17: permethrin (1.0 ng); 18: cyfluthrin (1.0 ng); 19: flucythrinate (1.0 ng); 20: fenvalerate (1.0 ng); 21: fluvalinate (1.0 ng); 22: deltamethrin (1.0 ng); 23: endrin (0.2 ng); 24: dicofol (1.0 ng); 25: cypermethrin (1.0 ng); 26: tralomethrin (1.0 ng)

ートの回収率が著しく低く、その大部分はアルミナ A に吸着しているためとしている¹⁾。そこでアルミナを使用せずフロリジルのみでクリーンアップする方法を検討することとした。また、カートリッジカラムの使用も検討したが、カラム毎の活性のばらつきが大きく分画が不安定であったため、ガラスカラムを使用した。

また、ECD は試料由来の妨害物質の影響を受けやすく、検討したすべての農薬をフロリジルカラムから一度に溶出する条件では、農作物試料の場合妨害が多く測定が困難で

Table 1. Retention times (t_r) and limits of quantitation (LOQ) of 17 organochlorine and 9 pyrethroid pesticides using GC-ECD analysis

No.	Pesticide	t_r (min)	LOQ ^{a)} (ppm)	No.	Pesticide	t_r (min)	LOQ (ppm)
1	α -BHC	8.19	0.001	17	Permethrin ^{b)}	16.13	0.01
2	β -BHC	8.39	0.002			16.25 *	
3	γ -BHC	8.63	0.001	18	Cyfluthrin ^{c)}	16.69	0.01
4	δ -BHC	8.74	0.001			16.78	
5	Heptachlor	9.95	0.001			16.90 *	
6	Aldrin	10.56	0.001	19	Flucythrinate ^{b)}	17.21 *	0.005
7	Captan	10.94	0.003			17.40	
8	Heptachlor epoxide	11.13	0.001	20	Fenvalerate ^{b)}	17.91 *	0.005
9	<i>p,p'</i> -DDE	12.12	0.001			18.10	
10	Dieldrin	12.20	0.001	21	Fluvalinate	18.23	0.005
11	Chlorobenzilate	12.67	0.01	22	Deltamethrin	18.62	0.005
12	<i>p,p'</i> -DDD	12.77	0.001	23	Endrin	12.54	0.001
13	<i>o,p'</i> -DDT	12.93	0.002	24	Dicofol	14.52	0.005
14	<i>p,p'</i> -DDT	13.50	0.002	25	Cypermethrin ^{c)}	17.00	0.01
15	Captafol	13.61	0.003			17.09	
16	Cyhalothrin ^{b)}	15.23	0.005			17.21 *	
		15.43 *		26	Tralomethrin	18.62	0.008

a) LOQs were calculated from the concentration that gave $s/n = 10$.

b) Two peaks were observed and the LOQs were calculated using main peak.

c) Three peaks were observed and the LOQs were calculated using main peak.

* Main peak.

あったため、いくつかの画分に分けて溶出する方法について検討した。溶出溶媒について検討した結果、酢酸エチル-ヘキサン系を用いた場合には、クロルベンジレートが低回収率になり、また溶出位置が不安定であった。一方、ジエチルエーテル-ヘキサン系を用いた場合には、良好に溶出されることがわかった。Table 2 には各農薬の溶出パターンを示したが、5% E/H で有機塩素系農薬 14 種及びペルメトリンが溶出され、次に 25% E/H でペルメトリンを除く 8 種のピレスロイド系農薬が溶出され、最後に 60% E/H でクロルベンジレート、キャプタン及びカプタホールが溶出された。また、当初フロリジル 10 g を用いて検討したが、1 画分あたり溶出に 150~200 ml 必要であった。そこで有機溶媒の使用量をできる限り抑えるためにフロリジル量を 5 g にして検討した結果、使用する溶媒量を約半分の 80 ml に減らすことができた。実際の試料のクリーンアップに当たっては、カラムへの負荷量を減らしクリーンアップ効果を高めるために、全量ではなく試料 4 g 相当量の抽出液を用いることとした。担体量が 5 g でも今回検討した農作物については、十分なクリーンアップ効果が得られた。

5. 抽出条件の検討

キャプタン及びカプタホールは試料をホモジナイズするとき植物成分により分解することが知られている²³⁾。また、ある種の食品成分が最終試験溶液中に残留すると GC 測定

時に分解するとする報告もある⁴⁾。これらの農薬の分解は SH 基を持つ化合物との反応による非酵素的なものといわれており、また塩酸やリン酸の添加により試料の pH を酸性に保つことにより分解を防ぐことができるとされている²³⁾。そこで、ホモジナイズ中にカプタホールが分解することが報告されている²⁾キャベツ、だいこん、きゅうり及びたまねぎに加え、米及び小麦を用いて Scheme 1 に示した方法で添加回収実験を行い、リン酸添加の影響について検討した。

Table 3 にはリン酸の添加量とキャプタン及びカプタホールの回収率の関係を農作物毎に調べた結果を示した。リン酸を添加しない場合にはたまねぎでのキャプタンを除き検討したいずれの農作物でも 70% 未満の低い回収率となり、特にキャベツでは全く回収されなかった。また、今回の検討で、これまでに報告があった果実・野菜以外に米及び小麦でもキャプタン及びカプタホールが分解することがわかった。これに対して、リン酸を 1, 3 及び 5 ml 添加した場合には、米及びキャベツで回収率が 50~60% 台のものがあつたものの、だいこん、きゅうり及びたまねぎでは 80% 以上の回収率となりいずれの農作物でも大幅な改善が見られた。また、リン酸の添加量については 1 ml で十分であり、このときの試料ホモジネートの pH は 1~2 であつた。この結果から、キャプタン及びカプタホールの分解を抑え

Table 2. Recoveries of 17 organochlorine and 9 pyrethroid pesticides from Florisil column ^{a)}

No.	Pesticide	Recovery (%), n=2		
		Fraction 1 ^{b)}	Fraction 2 ^{c)}	Fraction 3 ^{d)}
1	α -BHC	95.3		
2	β -BHC	94.5		
3	γ -BHC	94.3		
4	δ -BHC	91.4		
5	Heptachlor	93.6		
6	Aldrin	94.2		
7	Captan			88.9
8	Heptachlor epoxide	95.5		
9	<i>p,p'</i> -DDE	93.1		
10	Dieldrin	92.8		
11	Chlorobenzilate			88.1
12	<i>p,p'</i> -DDD	97.1		
13	<i>o,p'</i> -DDT	92.9		
14	<i>p,p'</i> -DDT	93.7		
15	Captafol			86.8
16	Cyhalothrin		83.0	
17	Permethrin	94.0		
18	Cyfluthrin		82.1	
19	Flucythrinate		87.8	
20	Fenvalerate		90.0	
21	Fluvalinate		85.9	
22	Deltamethrin		83.5	
23	Endrin	98.4		
24	Dicofol	95.3		
25	Cypermethrin		98.1	
26	Tralomethrin		97.1	

a) Five g of activated Florisil was used.

b) Fraction 1: eluted with 5% diethyl ether-n-hexane 80 ml.

c) Fraction 2: eluted with 25% diethyl ether-n-hexane 80 ml.

d) Fraction 3: eluted with 60% diethyl ether-n-hexane 80 ml.

るには、リン酸 1 ml を添加してから抽出を行う方法が有効であることが確認された。なお米の場合、水を加えて放置後アセトン抽出する直前にリン酸を加えたのではキャプタン及びカプタホルの分解を防止する効果は見られなかったため、先にリン酸と水を加えて試料を酸性状態にしてから放置後アセトン抽出した。小麦も米と同様に処理した。

6. たまねぎの分析

長南は ECD を用いた測定の際に、たまねぎを凍結してからリン酸溶液中でホモジナイズする方法を提案している

⁶⁾が、今回は凍結せずにリン酸の添加のみでホモジナイズする方法について検討した。たまねぎを Scheme 1 に従い、リン酸を加えない場合と加えた場合とで試験溶液を調製し、得られたガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した。リン酸未添加の場合には、Fig. 3 (A) に示したようにいずれのフラクションにも多くの妨害ピークが認められ、特に保持時間の短い有機塩素系農薬の定量が妨害された。一方、リン酸を添加した場合には、Fig. 3 (B) に示したように妨害ピークは大幅に減少し問題なく定量可能であった。今回の検討では凍結をしなくても測定が可能であり、凍結処理に要する時間を短縮することができた。

以上の結果から、抽出時のリン酸の添加は、キャプタン及びカプタホルの分解を抑制するとともに、たまねぎの妨害成分の低減効果があることが示された。そこで次にリン酸添加及び未添加で添加回収実験を行い、今回検討したキャプタン及びカプタホル以外の農薬に対するリン酸の影響を検討した。

7. 添加回収実験

Scheme 1 に従い、リン酸添加及び未添加で添加回収実験を行った。Table 4-1 には米及び小麦の結果を示したが、リン酸を添加しない場合には、キャプタン及びカプタホルの分解がみられたため、回収率は 31.6~103.0% で RSD も 0.8~26% と幅がみられた。一方、リン酸を添加した場合には、米でアルドリン、キャプタン及びカプタホルが、小麦でアルドリン、*p,p'*-DDE、ヘプタクロル及びトラロメトリンの回収率が 51.4~67.7% とやや低回収率であった以外は 70.3~100.8% の良好な回収率が得られ、RSD も 0.5~7.7% と精度の良い結果が得られた。

Table 4-2 には、キャベツ、だいこん、きゅうり及びたまねぎの添加回収実験の結果を示した。リン酸を添加しなかった場合には、キャベツでキャプタン及びカプタホルが全く回収されなかったほか、たまねぎで δ -BHC が妨害ピークと重なったため、ND~130.9% の回収率となった。また、RSD も 0.3~32% とかなりばらつきがみられた。これに対して、リン酸を添加した場合には、キャベツでキャプタンの回収率が 60.1% であった以外は 70.2~119.0% の良好

Table 3. Effect of addition of phosphoric acid to the samples on the recoveries of captafol and captan ^{a)}

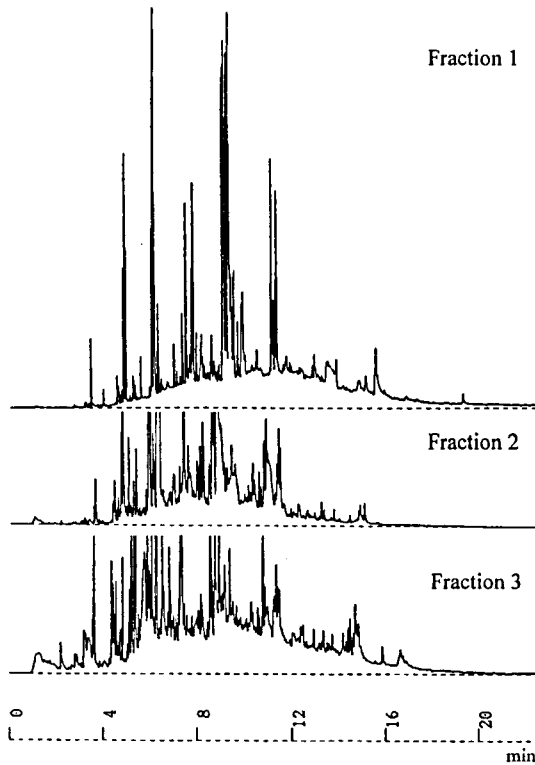
Volume of H ₃ PO ₄ added to the sample	Recovery (%), n=2 or 3											
	Captan						Captafol					
	Rice	Wheat	Cabbage	Radish	Cucumber	Onion	Rice	Wheat	Cabbage	Radish	Cucumber	Onion
0 ml	34.3	32.8	ND ^{b)}	22.5	66.1	72.4	31.6	49.5	ND	30.3	62.0	58.1
1 ml	63.0	76.1	58.7	88.5	92.3	85.7	54.0	71.4	67.5	93.6	81.0	81.0
3 ml	68.9	— ^{c)}	59.9	98.4	96.7	87.5	61.1	—	73.3	98.7	84.1	79.8
5 ml	66.4	—	61.6	85.1	94.2	87.6	58.6	—	69.9	86.8	83.4	83.2

a) Spiking level of each pesticide was 0.05 ppm.

b) ND: not detected.

c) —: not studied.

(A) Without phosphoric acid



(B) With phosphoric acid

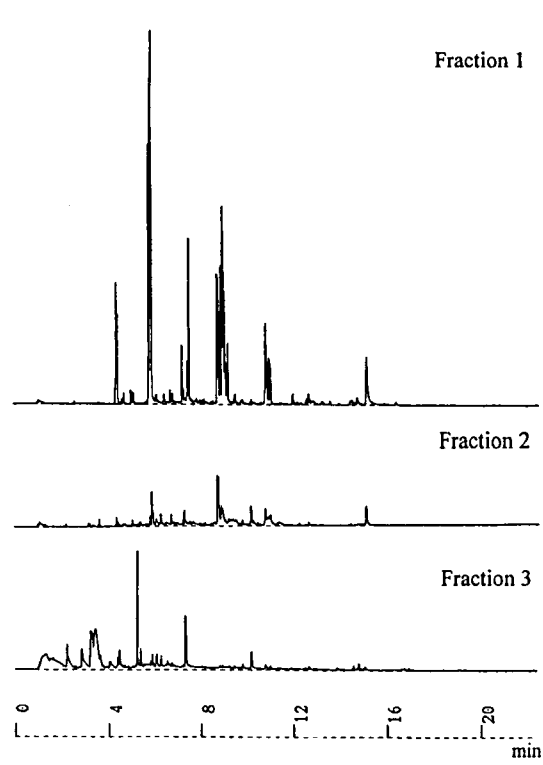


Fig.3. Gas chromatograms of onion extracts with or without phosphoric acid treatment determined by GC-ECD

Table 4-1. Recoveries of 17 organochlorine and 9 pyrethroid pesticides from spiked samples with or without phosphoric acid (n=3)

No.	Pesticide	Spiking level (ppm)	Recovery (%), Mean (RSD ^b)			
			Rice		Wheat	
			- H ₃ PO ₄ ^{b)}	+ H ₃ PO ₄ ^{c)}	- H ₃ PO ₄	+ H ₃ PO ₄
1	α-BHC	0.05	86.4 (6.1)	83.0 (2.7)	87.2 (6.5)	79.9 (4.1)
2	β-BHC	0.05	85.2 (3.1)	87.2 (1.9)	88.7 (5.2)	83.3 (2.7)
3	γ-BHC	0.05	87.5 (5.0)	84.7 (2.4)	87.9 (6.2)	81.8 (4.0)
4	δ-BHC	0.05	83.8 (1.2)	85.6 (2.4)	87.9 (6.4)	79.0 (2.2)
5	Heptachlor	0.05	75.1 (7.3)	70.3 (1.7)	71.0 (6.9)	67.7 (6.6)
6	Aldrin	0.05	64.0 (14)	54.0 (0.5)	54.0 (8.0)	51.4 (4.5)
7	Captan	0.05	34.3 (16)	66.1 (4.5)	32.8 (26)	76.1 (6.9)
8	Heptachlor epoxide	0.05	85.8 (1.5)	85.7 (1.5)	88.5 (5.8)	83.0 (3.9)
9	p,p'-DDE	0.05	73.6 (4.2)	70.6 (0.9)	72.3 (6.8)	67.3 (5.2)
10	Dieldrin	0.05	88.9 (7.1)	83.9 (2.4)	86.0 (5.1)	79.4 (3.9)
11	Chlorobenzilate	0.25	91.5 (7.3)	92.5 (2.6)	98.7 (6.7)	93.1 (2.8)
12	p,p'-DDD	0.05	86.0 (5.8)	84.5 (2.0)	88.7 (5.9)	90.6 (3.3)
13	o,p'-DDT	0.05	83.2 (7.2)	77.2 (1.0)	79.8 (6.5)	73.7 (4.2)
14	p,p'-DDT	0.05	94.7 (6.9)	91.4 (5.7)	91.2 (11)	79.6 (1.9)
15	Captafol	0.05	31.6 (12)	57.9 (6.2)	49.5 (18)	71.4 (4.1)
16	Cyhalothrin	0.25	85.6 (0.8)	86.7 (1.1)	87.8 (6.5)	93.2 (7.0)
17	Permethrin	0.25	88.3 (4.1)	91.2 (4.8)	90.6 (6.2)	95.3 (2.2)
18	Cyfluthrin	0.25	85.8 (4.5)	86.7 (0.6)	90.3 (6.9)	100.8 (6.3)
19	Flucythrinate	0.25	89.5 (3.8)	88.4 (1.1)	93.5 (7.8)	97.2 (6.3)
20	Fenvalerate	0.25	88.6 (6.5)	91.4 (1.3)	91.4 (6.4)	94.0 (6.5)
21	Fluvalinate	0.25	85.8 (7.3)	80.6 (3.3)	88.3 (6.4)	88.6 (7.7)
22	Deltamethrin	0.25	88.9 (7.8)	88.9 (1.5)	89.0 (3.1)	78.8 (5.7)
23	Endrin	0.05	94.4 (1.4)	85.8 (3.7)	103.0 (3.1)	88.6 (2.8)
24	Dicofol	0.25	92.2 (3.4)	85.9 (2.8)	89.2 (3.2)	81.0 (7.2)
25	Cypermethrin	0.25	96.3 (6.2)	90.6 (2.2)	101.3 (4.3)	94.0 (4.3)
26	Tralomethrin	0.25	- ^{d)}	88.3 (2.8)	-	56.8 (4.7)

a) RSD: relative standard deviation.
 b) - H₃PO₄: without phosphoric acid.
 c) + H₃PO₄: with phosphoric acid.
 d) -: not studied.

な回収率が得られ、RSD 値も 0.2~7.7%と精度の良い結果が得られた。

Table 4-1 及び 4-2 の結果から、今回検討した農薬については、リン酸を添加したことによる回収率の減少などの影響は認められなかった。このことから、抽出操作時にリン酸を添加することによりキャプタン及びカプタホールを含む有機塩素系農薬及びピレスロイド系農薬を同時に分析することが可能であると思われる。

また、今回検討した農作物では、リン酸添加によるクロマトグラムへの悪影響も見られず、いずれも妨害を受けずに測定可能であった。むしろ、たまねぎではリン酸添加により妨害ピークの減少が認められた。

今回の検討では、ECD が妨害物質の影響を受けやすいため、フロリジルカラムからの溶出液を3つの画分に分けたが、農作物によっては画分を合わせて一回の注入で、検討した全ての農薬を妨害を受けずに測定することが可能であった。ただし、トラロメトリンはGCで分解してデルタメトリンとなり、フロリジルカラムでの挙動も同じであったことから、いずれにしても両者を区別することはできなかった。

今回、ホモジナイズ中に分解しやすいキャプタン及びカプタホールを含む有機塩素系農薬とピレスロイド系農薬の

Table 4-2. Recoveries of 17 organochlorine and 9 pyrethroid pesticides from spiked samples with or without phosphoric acid (n=3)

No.	Pesticide	Spiking level (ppm)	Recovery (%), Mean (RSD ^a)							
			Cabbage		Radish		Cucumber		Onion	
			- H ₃ PO ₄ ^b	+ H ₃ PO ₄ ^c	- H ₃ PO ₄	+ H ₃ PO ₄	- H ₃ PO ₄	+ H ₃ PO ₄	- H ₃ PO ₄	+ H ₃ PO ₄
1	α-BHC	0.05	89.1 (2.8)	94.6 (3.8)	98.9 (0.3)	99.6 (2.9)	95.2 (2.8)	96.4 (0.2)	90.0 (0.4)	101.3 (2.8)
2	β-BHC	0.05	91.4 (2.3)	89.4 (2.2)	96.8 (0.8)	98.6 (1.2)	88.7 (2.0)	92.3 (1.8)	124.3 (19) ^d	96.9 (2.2)
3	γ-BHC	0.05	90.7 (2.4)	94.0 (3.1)	95.6 (0.3)	97.6 (2.0)	94.4 (2.6)	95.3 (1.5)	106.7 (2.6)	97.2 (2.5)
4	δ-BHC	0.05	91.9 (6.3)	97.9 (2.4)	91.8 (2.0)	91.6 (5.7)	94.2 (1.7)	94.7 (2.0)	130.9 (32) ^d	115.2 (2.0)
5	Heptachlor	0.05	80.6 (3.4)	91.0 (4.6)	88.9 (6.2)	88.0 (7.7)	92.9 (1.9)	92.9 (0.8)	108.0 (5.8)	92.5 (6.1)
6	Aldrin	0.05	84.8 (2.2)	90.0 (4.2)	87.0 (5.9)	87.9 (5.8)	92.5 (1.6)	93.6 (1.2)	93.0 (3.2)	92.1 (5.2)
7	Captan	0.05	ND ^d	60.1 (2.4)	22.5 (35)	90.7 (7.6)	66.1 (10)	98.0 (4.7)	72.4 (14)	86.9 (1.2)
8	Heptachlor epoxide	0.05	89.5 (2.1)	93.4 (3.1)	98.5 (0.7)	99.0 (2.3)	96.6 (2.1)	97.0 (1.2)	87.4 (6.4)	99.5 (2.5)
9	p,p'-DDE	0.05	89.9 (1.0)	96.2 (2.2)	95.7 (0.3)	96.3 (0.9)	97.6 (2.4)	96.3 (1.3)	106.0 (0.4)	95.0 (1.8)
10	Dieldrin	0.05	87.8 (4.7)	93.0 (1.4)	99.6 (2.8)	101.3 (2.0)	96.8 (0.8)	97.3 (1.8)	92.9 (1.7)	103.5 (2.1)
11	Chlorobenzilate	0.25	79.9 (3.6)	84.3 (5.1)	102.8 (1.1)	101.8 (0.5)	91.6 (2.2)	96.7 (4.8)	117.1 (7.4)	102.9 (1.2)
12	p,p'-DDD	0.05	91.0 (2.3)	92.6 (2.1)	94.7 (1.3)	95.0 (0.5)	94.4 (2.6)	94.9 (1.8)	116.1 (4.4)	95.6 (1.9)
13	o,p'-DDT	0.05	89.3 (1.7)	93.8 (2.6)	96.7 (0.8)	97.0 (0.4)	97.5 (0.5)	95.9 (1.1)	102.1 (1.4)	98.3 (2.1)
14	p,p'-DDT	0.05	87.7 (1.0)	96.1 (2.5)	96.0 (0.9)	94.6 (0.7)	104.3 (8.3)	94.9 (0.7)	107.8 (4.4)	95.9 (1.2)
15	Captafol	0.05	ND	70.2 (4.1)	30.3 (55)	93.0 (6.4)	62.0 (2.2)	87.1 (6.8)	58.1 (20)	81.3 (2.1)
16	Cyhalothrin	0.25	88.2 (7.3)	92.9 (3.2)	92.7 (4.2)	98.1 (3.8)	91.1 (9.2)	90.0 (1.6)	93.9 (3.1)	94.7 (3.5)
17	Permethrin	0.25	84.9 (7.2)	94.6 (3.5)	102.1 (0.5)	104.7 (1.0)	102.7 (6.5)	105.0 (4.0)	104.1 (1.8)	98.7 (3.2)
18	Cyfluthrin	0.25	83.2 (8.0)	92.8 (2.7)	95.3 (5.2)	101.0 (4.8)	89.4 (13)	86.1 (0.8)	93.0 (2.2)	96.3 (4.7)
19	Flucythrinate	0.25	87.4 (4.5)	96.8 (4.2)	95.7 (4.7)	102.6 (3.6)	89.3 (11)	86.4 (2.0)	89.6 (1.4)	99.4 (2.8)
20	Fenvalerate	0.25	91.0 (7.1)	97.5 (3.4)	95.3 (5.1)	102.7 (3.5)	91.2 (10)	87.8 (1.9)	95.9 (1.1)	96.2 (3.2)
21	Fluvalinate	0.25	88.3 (6.5)	94.8 (1.8)	95.3 (3.9)	101.4 (3.8)	90.9 (9.8)	86.7 (1.9)	90.4 (0.3)	94.8 (4.7)
22	Deltamethrin	0.25	94.1 (8.0)	98.4 (4.9)	94.9 (7.1)	104.0 (3.9)	91.8 (5.5)	91.3 (3.6)	97.9 (1.0)	93.5 (5.0)
23	Endrin	0.05	- ^e	100.4 (0.4)	-	108.1 (4.2)	-	99.5 (3.4)	-	94.2 (2.1)
24	Dicofol	0.25	-	95.9 (2.2)	-	98.5 (5.3)	-	91.5 (4.8)	-	97.8 (1.9)
25	Cypermethrin	0.25	-	97.1 (1.3)	-	107.3 (2.5)	-	93.9 (3.2)	-	97.7 (3.3)
26	Tralomethrin	0.25	-	102.1 (2.3)	-	110.3 (3.2)	-	119.0 (4.5)	-	110.7 (6.9)

a) RSD: relative standard deviation.

b) - H₃PO₄: without phosphoric acid.c) + H₃PO₄: with phosphoric acid.

d) ND: not detected.

e) -: not studied.

f) Interfering peak was overlapped.

同時分析の検討において良好な結果が得られたことは、分析の迅速化の意味で有意義であると思われる。

まとめ

1. 有機塩素系 17 農薬 (α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC, p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, o,p'-DDT, アルドリン, エンドリン, カプタホル, キャプタン, クロルベンジレート, ジコホール, ディルドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド) 及びピレスロイド系 9 農薬 (シハロトリン, シフルトリン, シベルメトリン, デルタメトリン, トラロメトリン, フェンバレレート, フルシトリネート, フルバリネート, ベルメトリン) の合計 26 農薬について、リン酸酸性条件下で抽出操作を行い、フロリジルカラムでクリーンアップ後、GC-ECD で高感度で測定する同時分析法を設定した。
2. 注入口ライナーをシラン処理することにより GC 注入時におけるジコホール及びエンドリンの分解を抑えることができた。また、両農薬は GC 装置の状態管理の指標として有効であった。
3. ホモジナイズ時にキャプタン及びカプタホルが分解す

る農作物を試験する場合には、リン酸を添加して液性を酸性にする方法が分解を防止するのに有効であることが確認された。また、今回検討した農薬については、いずれもリン酸の添加による回収率の減少は見られなかった。

4. リン酸を添加してホモジナイズする方法は、たまねぎ抽出液中の妨害物質を除くのに効果的であった。

文献

- 1) 佐藤通子, 菅原正明, 渡部津子, 菊池正行, 三島靖子, 加藤丈夫, 小場正彦: 食衛試, 35, 390-396 (1994)
- 2) 奴田原誠克, 山本公昭: 日本農薬学会誌, 3, 101-107 (1978)
- 3) 後藤真康, 加藤誠哉: 残留農薬分析法, ソフトサイエンス社, 東京, 1989, pp11-14
- 4) 外海泰秀, 津村ゆかり, 中村優美子, 松木宏晃, 伊藤誉志男: 衛生化学, 38, 270-281 (1992)
- 5) 根本了, 高附巧, 佐々木久美子, 豊田正武: 国立衛研報, 115, 86-92 (1997)
- 6) 長南隆夫: 食衛試, 34, 532-534 (1993)