ドリン系農薬の分析過程におけるいくつかの問題点とその検討

上田 祐子, 本田 克久

愛媛大学農学部 (〒790-8566 愛媛県松山市樽味3-5-7)

[平成21年8月20日受付, 平成22年1月15日受理]

Several Points and Investigations in Analytical Process of Pesticide, Drins

Yuko UEDA and Katsuhisa HONDA

Faculty of Agriculture, Ehime University
(3-5-7 Tarumi, Matsuyama, Ehime 790-8566)

[Received September 20, 2009; Accepted January 15, 2010]

Summary

We examined several points and investigations in analytical process of drins. The results were as follows: In the ultrasonic extraction, the addition of some amounts of organic solvent such as alcohol to extractable water was essential for preventing the loss of aldrin; the addition of 5 % sodium chloride water was also useful for preventing the loss of aldrin due to formation of emulsion in the transfer process of drins from methanol to hexane; the sulfuric acid treatment of drins extract degraded drins such as dieldrin and endrin, while the alkaline treatment was useful for the purification of drins, especially in biological samples such as fat tissues; the loss of drins, especially aldrin was observed during the concentration process using nitrogen gas; and the degradation of endrin was found in the determination by GC/MS, which was considered to be due to contamination and/or degradation on top of capillary column and injection port.

Key words: Aldrin, Dieldrin, Endrin, Drins, Analysis

1. はじめに

ドリン類 (アルドリン, デイルドリン, エンドリン) は, 残留性有機汚染物質 (POPs) に指定され, 国内では化審法や農薬取締法などの規制により, 1975 年に農薬登録が失効して以来, 販売及び使用が禁止されてきた。その結果として, 環境省が実施しているモニタリング調査によると, 環境中ドリン類の検出頻度は年々低下している。しかし, 近年の測定技術の進歩により, 検出下限値が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ まで下がったことで, 2002 年度以降の調査結果では, ほとんどの試料からドリン類の検出が確認されている¹⁾。また, 2003 年の食品衛生法改正によりポジティブリスト制度が導入され, 過去にドリン系農薬を使用していた圃場においては, 土壤中に微量のドリン類が残留している圃場で栽培したキュウリに, 残留基準を上回るドリン類が検出される事例が報告されている²⁾。これらのことから, 低濃度ドリン類の高精度な検出法の確立が望まれている。

ところで, 国内における底質及び土壤中ドリン類の分析方法は, 有機溶媒によるソックスレー抽出¹⁾, 振とう抽出^{3,5)}, 超音波抽出^{1,4,5)} 等を行い, 亜硫酸テトラブチルアンモニウムによる酸化処理¹⁾ やシリカゲル¹⁾, フロリジル^{3,5)}, グラファイトカーボン^{1,3)} などで精製を行った後, GC/HRMS¹⁾ もしくは GC/MS^{3,5)} で測定を行うこととなっている。底質中ドリン類の分析方法⁵⁾ を一例として Fig. 1 に示した。この分析方法の全工程を通してのアルドリンの低回収率の問題¹⁾ が記載されているが, その原因がどの工程によるもの

については明らかにされていない。また, EPA (U. S. Environmental Protection Agency) の報告によると, 測定時におけるエンドリンの分解が GC の注入口やキャピラリーカラムの先端の汚れによって起こることが確認されている⁶⁻¹⁰⁾ が, 低濃度ドリン類の分析過程における回収率の低下やバラつき⁶⁻¹²⁾ がどの段階で起きているかは明らかとなっていない。このように, 一連の分析過程において回収率や精度などに問題点があることの報告はあるものの, 各操作ごとの問題点の詳細については未検討な部分が多い。

そこで本研究は, 低濃度ドリン類の分析を行う上で重要となる各操作の問題点を取り上げ, 以下の 6 項目の検討を行った。まず, 抽出操作において, 底質中ドリン類の分析方法⁵⁾ (Fig. 1) にも用いられている超音波抽出法に着目した。超音波抽出は, 振とう抽出やソックスレー抽出に比べて, 迅速かつ効率の良い抽出法として知られているが, 一方で超音波照射による対象物質の分解が懸念される。そこで本研究では, 超音波照射がドリン類に及ぼす影響 (第 1 項目) について検討を行った。ついで, 固形物の抽出には一般に極性溶媒を用いることが多いが, 抽出後は適量の水を加え無極性溶媒への転溶を行っている (Fig. 1)。しかし, 溶媒転溶操作の詳細については未検討な部分が多いことから, ドリン類における転溶時の添加水の最適条件 (第 2 項目) について検討を行った。また, 農薬等の多成分一斉分析を行う場合, 強酸や強アルカリを用いた精製法は, 対象物質の分解等が懸念されるためほとんど使用されることはないが, 土壌や生物質中の有機物除去には有効であると考えられる

ことから、ここでは、硫酸処理及びアルカリ分解の2つの精製法がドリン類に及ぼす影響（第3、4項目）を検討した。さらに、各操作で行う濃縮操作中における影響（第5項目）及びGC/MS測定中におけるエンドリン分解（第6項目）について検討した。以上の検討から、迅速かつ精度の高いドリン類の分析法を提案することを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 標準物質及び試薬類

以下の標準物質及び試薬類を用いて実験を行った。

- ・標準物質：アルドリン、デイルドリン、エンドリン（関東化学（株）製）
- ・サロゲート物質： $^{13}\text{C}_{12}$ -アルドリン、 $^{13}\text{C}_{12}$ -デイルドリン（CIL, Inc. 製）
- ・内標準物質：フルオランテン- d_{10} （関東化学（株））
- ・チューニング用標準物質：パーフルオロトリブチルアミン（PFTBA）（アジレント・テクノロジー（株）製）
- ・アセトン 300, ヘキサン 300, メタノール 300（残留農薬・PCB 試験用：和光純薬工業（株））
- ・デカン（環境測定用：和光純薬工業（株））
- ・塩化ナトリウム（残留農薬・PCB 試験用：和光純薬工業（株））
- ・無水硫酸ナトリウム（PCB 分析用：関東化学（株））
- ・硫酸（精密分析用：和光純薬工業（株））
- ・水酸化カリウム（特級：和光純薬工業（株））
- ・精製水：蒸留水

2. 2 測定対象物質及び分析方法

以下に測定対象物質と分析方法を示した。なお、サロゲートを用いた実験においては、アルドリンとデイルドリンは、それぞれ $^{13}\text{C}_{12}$ で標識化された物質で定量し、エンドリンは、 $^{13}\text{C}_{12}$ -デイル

ドリンを用いて定量を行った。それ以外の実験は、すべて内標準物質で定量を行った。また、エンドリンはGC測定時において、エンドリンアルデヒドとエンドリンケトンに分解することから、これらの化合物も測定対象物質とした。エンドリン分解物については、あらかじめエンドリン標準溶液をGC/MSでスキャン測定し、ライブラリ検索を行って、GC/MS測定時の保持時間や測定質量数を決定した。

- ・測定対象物質：アルドリン、デイルドリン、エンドリン、エンドリンアルデヒド、エンドリンケトン
- ・測定機器：GC（Agilent7890 A）/MSD（Agilent5975）
- ・注入口温度：250℃
- ・注入方法：スプリットレス
- ・注入量：2 μL
- ・キャリアガス制御：ヘリウム、一定流量、1.2 mL/min
- ・インターフェイス温度：280℃
- ・イオン源温度：230℃
- ・四重極温度：150℃
- ・イオン化エネルギー：70 eV
- ・キャピラリーカラム：DB-5 MS（30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm ）
- ・昇温条件：150℃ [3 min] $\rightarrow$ 20℃ /min $\rightarrow$ 220℃ [5 min] $\rightarrow$ 10℃ /min $\rightarrow$ 280℃ $\rightarrow$ 25℃ /min $\rightarrow$ 300℃ [1 min]
- ・測定質量数：アルドリン（293.0, 290.9）,
デイルドリン（379.9, 381.9）,
エンドリン（316.9, 314.9）,
エンドリンアルデヒド（344.9, 346.9）,
エンドリンケトン（316.9, 314.9）,
 $^{13}\text{C}_{12}$ -アルデヒド（308.9, 340.9）,
 $^{13}\text{C}_{12}$ -デイルドリン（391.9, 393.9）,
フルオランテン- d_{10} （212.0, 208.0）

2. 3 実験条件

2. 3. 1 溶媒中ドリン類の超音波照射による影響

精製水とメタノール／精製水（1：1）及びメタノールの3種類の溶媒を用いてドリン類の超音波照射による影響を以下の方法で検討した。各溶媒を10 mL容試験管に6 mLずつ取り、アルドリン、デイルドリン、エンドリンの各単品標準溶液（約6 $\mu\text{g/mL}$ 、メタノール溶液）を50 μL 添加し、密栓後、超音波装置（発振周波数45 kHz）に設置し、60分間照射した。なお、試験管の液面の位置は超音波装置の水の位置と同じ高さになるように設定した。超音波照射後、サロゲート50 μL と塩化ナトリウム0.5 gを添加し、ヘキサン2 mLで振とう抽出を2回行った。また、メタノールのみの溶媒については、超音波照射後、精製水4 mLを加えた後、ヘキサン抽出を行った。抽出後のヘキサンは、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、窒素吹き付けで50 μL まで濃縮し、内標準物質50 μL を添加して、GC/MS-SIM測定を行った。分析はそれぞれn = 3で行った。また、超音波照射による水温上昇が予想されたため、超音波実験中の水温測定を行った。

2. 3. 2 極性溶媒から無極性溶媒へのドリン類の転溶率に及ぼす水及び塩化ナトリウム水の添加量の影響

土壤中ドリン類の抽出には通常、アルコールやアセトンなどの極性溶媒を用いるため、ここではメタノール中のドリン類をヘキサンに転溶するために必要な水及び塩化ナトリウム水の最適添加量を検討した。メタノールと精製水もしくは5%塩化ナトリウム水をそれぞれ1：1、1：3、1：5となるように調整し、各調整液の60 mLを分液ロートに取り、3種混合標準液（約5 $\mu\text{g/mL}$ 、アセトン溶液）を50 μL 添加し、ヘキサン5 mLで振とう抽出を2回行った。その

Fig. 1 Analytical scheme of drins in sediment

後、ヘキサシ抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水し、窒素吹き付けで50 μ Lまで濃縮した後、内標準物質50 μ Lを添加して、GC/MS-SIM測定を行った。分析はそれぞれn = 3で行った。

2. 3. 3 硫酸処理による影響

硫酸処理によるドリリン類に及ぼす影響をみるため、ヘキサシ30 mLに単品標準液(アルドリン(500 ng), ディルドリン(500 ng), エンドリン(2000 ng), ヘキサシ溶液)をそれぞれ添加し、硫酸10 mLを加えて10分間振とうを行った。30分間静置後、硫酸層を捨て、中性になるまで精製水による水洗を行った。ヘキサシ層にサロゲート50 μ Lを添加し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、エバポレータ(湯浴: 40 $^{\circ}$ C)と窒素吹き付けにより50 μ Lまで濃縮し、内標準物質50 μ Lを添加して、GC/MS-SIM測定を行った。分析はそれぞれn = 3で行った。

2. 3. 4 アルカリ分解法による影響

生物質中ドリリン類を分析する場合、多量の脂質やタンパク質を含むため、それらを除去するにはアルカリ分解法が極めて効果的であると思われるが、多くの有機塩素化合物は、アルカリ分解法により脱塩素が起こることが指摘されている¹³⁾。そこで、ドリリン類分析において、アルカリ分解法がどのような影響を及ぼすかについて以下の方法で検討を行った。1 mol/Lの水酸化カリウム/エタノール溶液50 mLに単品標準液(約6 μ g/mL, メタノール溶液)を50 μ L添加し、80 $^{\circ}$ Cで60分間、アルカリ還流を行った。その後、室温まで放冷し、ヘキサシ50 mLで洗浄を行った後、サロゲート50 μ Lを添加し、エタノール/ヘキサシ(1:1)20 mL, ヘキサシ30 mL, 精製水50 mLを加え、分液ロートにて振とう抽出を行った。静置後、水層を別の分液ロートに移し、ヘキサシ50 mLを加え、再度振とう抽出を行った。抽出後のヘキサシ層を合わせて、無水硫酸ナトリウムにて脱水し、その後エバポレータ(湯浴: 40 $^{\circ}$ C)と窒素吹き付けで50 μ Lまで濃縮し、内標準物質を50 μ L添加後、GC/MS-SIM測定を行った。分析はそれぞれn = 3で行った。

2. 3. 5 濃縮時における損失

ドリリン類の中でもアルドリンは、ディルドリンやエンドリンと比較して蒸気圧が高く、分析中の揮発による損失が懸念されるため、窒素吹き付けによるドリリン類の回収率に及ぼす影響について検討した。3種混合標準液(各約5 μ g/mL, ヘキサシ溶液)を少量濃縮管に50 μ L添加し、窒素吹き付けにより一度乾固させた後、さらに、5, 10, 20分間窒素による吹き付けを行い、その後内標準物質50 μ Lを添加してGC/MS-SIM測定を行った。

2. 3. 6 GC/MS測定時におけるエンドリンの分解

Table 1に示すドリリン類検量線用標準溶液(ヘキサシ溶液)を用いてGC/MS-SIM測定を行い、アルドリンは¹³C₁₂-アルドリンに対する比率を、また、ディルドリン、エンドリンとエンドリンアルデヒド及びエンドリケトン¹³は¹³C₁₂-ディルドリンに対する比率

を、それぞれ2008年10月27日～2009年2月9日までの約3カ月半、継続的に測定した。なお、GC/MS昇温条件は、60 $^{\circ}$ C [1 min] - 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C - 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 295 $^{\circ}$ C [3 min]として、測定を行った。また、装置の安定状態は、チューニング用の標準物質(PFTBA)を用いて確認した。

3. 結果および考察

3. 1 溶媒中ドリリン類の超音波照射による影響

異なる比率で調整したメタノール/水溶媒中におけるドリリン類の超音波照射による影響を検討し、その結果を添加量に対する回収率としてFig. 2に示した。なお、エンドリンアルデヒドとエンドリケトンは、添加したエンドリン標準溶液をGC/MS測定した際に分解生成物として検出される強度を100%として、回収率を算出した。また、水温は、初期温度27 $^{\circ}$ C、照射中は0.2 $^{\circ}$ C/minで昇温し、60分後には40 $^{\circ}$ C付近にまで上昇していた。

Fig. 2より、ディルドリンは、周波数45 kHzの超音波照射では、いずれのメタノール/水比においても約90%の回収率を示し、超音波照射における安定性が高いことが確認された。一方、アルドリンとエンドリンは、メタノール/水比が100%の時に比べて、メタノール/水比が0%の時の方が回収率が有意に低く($p < 0.05$, Mann-Whitney U-test), メタノールが存在しない状態では超音波照射下において、安定性が低いことが明らかとなった。また、アルドリンはメタノール/水比が0%, つまり精製水中では、超音波照射後にディルドリンが僅かに検出されたことから、アルドリンの分解に加えアルドリンの酸化反応が同時に進んでいるものと考えられる。さらに、エンドリンは、メタノール/水比の減少に伴って、分解生成物であるエンドリンアルデヒドとエンドリケトンが有意に増加していた($p < 0.05$, Mann-Whitney U-test)。このことは、エンドリンが超音波照射によって、エンドリンアルデヒドとエンドリケトンに分解していることを示している。

超音波抽出法は、土壌中有機化合物の抽出において、振とう抽出やソックスレー抽出と比較して、迅速で効率の良い抽出法としてよく使用されている。抽出溶媒には、ジクロロメタン/アセトン¹⁴⁾, アセトン^{4, 5, 15, 16)}, メタノール¹⁵⁾, ヘキサシ^{15, 16)}, ジクロロメタン¹⁵⁾, 酢酸エチル^{15, 16)}, 石油エーテル/アセトン(1:1)¹⁶⁾などが用いられる。Vagiら¹⁵⁾の報告によると、土壌中の有機塩素系農薬の超音波抽出にメタノールを用いた場合は、アセトンやジクロロメタン及び酢酸エチルなどの有機溶媒を用いる方法と比較して、アルドリンやエンドサルファンソルフェート及び β -HCHなどの抽出効率が低く、これには、メタノールの比較的高い極性が影響しているとしている。一方、酒井ら¹⁷⁾は、土壌中ディルドリンのウリ科植物への吸収移行が、土壌中のドリリン類の全濃度ではなく、メタノール/水(1:1)による24時間振とうで抽出される可動(給)態ディルドリン濃度に依存することを報告している。また、Hashimoto²⁾の報告によると、ディルドリンで汚染された圃場では、水平及び垂直方向に濃度が大幅に異なるとしており、したがって、水平及び垂直方向に1 m近くも根を伸ばすキュウリへのディルドリンの移行を知るには、膨大な数の試料を調査する必要がある、より迅速な分析法が求められることとなる。本検討で得られたメタノールを用いた超音波抽出による結果は、土壌中の可動(給)態ディルドリンの迅速な抽出方法として有効であると思われる。

3. 2 極性溶媒から無極性溶媒へのドリリン類の転溶率に及ぼす水及び塩化ナトリウム水の添加量の影響

ドリリン類のメタノールからヘキサシへの転溶率に及ぼす水または

Table 1 Standard solution of drins in this study

Compound	Concentration [ng/mL]
Aldrin	49.7
Dieldrin	103
Endrin	207
¹³ C ₁₂ -Aldrin	250
¹³ C ₁₂ -Dieldrin	250
Fluoranthene- <i>d</i> ₁₀	274

Fig. 2 Relationship between recovery of drins and ratio of methanol/water under ultrasonic wave irradiation

*significant level, $p < 0.05$, Mann-Whitney U -test

塩化ナトリウム水の添加量の影響について検討した。結果を Fig. 3 に示す。なお、エンドリンアルデヒドとエンドリンケトン、添加したエンドリン標準溶液を GC/MS 測定した際に分解生成物として検出される強度を 100 % として、回収率を算出した。

ディルドリンは、メタノールと精製水もしくは 5 % 塩化ナトリウム水のいずれの割合においても 90 % 以上のヘキサン転溶率を示した。また、エンドリンにおいても、80 % 以上の転溶率を示したが、その転溶率はメタノール/5 % 塩化ナトリウム水に比べて、メタノール/精製水の方がやや低い傾向を示した。エンドリンの場合、先述したように超音波照射によって、エンドリンアルデヒドとエンドリンケトンに分解され、しかも、これらの化合物の転溶率がメタノール/精製水で高かったことから考えると、振とう抽出の過程においてもエンドリンの分解が起こっているものと考えられる。

一方、アルドリンについてみると、メタノール/5 % 塩化ナトリウム水では、90 % 以上の高い転溶率を示したのに対し、メタノール/精製水では、いずれも転溶率が 60 % 以下であった。これは、ヘキサンによる振とう抽出時に、多量のエマルジョンが生成したことから、エマルジョンによるアルドリンの損失が起きたことが直接の原因であると考えられる。河野ら¹⁸⁾の報告によると、一般に有機塩素化合物では、アセトン-エチルアルコール混合抽出液の 4 倍量の水を添加すれば、95 ~ 101 % のヘキサン転溶率が得られるとしている。本検討におけるドリノ類のヘキサン転溶では、メタノールに対して約半量の 5 % 塩化ナトリウム水を用いれば、90 % 以上の転溶率が得られることが明らかとなった。

3. 3 硫酸処理による影響

ドリノ類は、硫酸により分解することが知られている¹³⁾。そこで単品のドリノ標準溶液を用いて硫酸処理による損失を確認した。その結果 (Fig. 4)、硫酸処理後のドリノ類の回収率は、それぞれアルドリン: 82 %, ディルドリン: 0 %, エンドリン: 0 % であり、

特にディルドリンとエンドリンの硫酸処理による損失が明らかであった。これらの結果は、Manirakiza ら¹³⁾の結果とよく一致した。ドリノ類と硫酸との反応性は、ドリノ化合物の構造に関係すると考えられる。つまり、アルドリンはエポキシ構造を持たないため、硫酸との反応性が低いのに対して、ディルドリンとエンドリンはエポキシ構造を有しているため、硫酸との反応性が高くなり¹⁹⁾、加水分解が容易に進んだものと思われる。

3. 4 アルカリ分解法による影響

ドリノ類は、アルカリに対して比較的安定であることが知られている¹³⁾。本検討におけるアルカリ分解後のドリノ類の回収率の結果をみると (Fig. 5)、3 化合物はいずれもほぼ 100 % の回収率を示した。この結果は、Manirakiza ら¹³⁾の報告ともよく一致している。したがって、アルカリ分解法は、脂肪分や有機物を多く含む試料中のドリノ類分析に対して、有効であると言える。

3. 5 濃縮時における損失

窒素濃縮時におけるドリノ類の損失を調べるため、窒素吹きつけの時間とドリノ類の回収率の関係を検討し、その結果を Fig. 6 に示した。なお、エンドリンアルデヒドとエンドリンケトンは、添加したエンドリン標準溶液を GC/MS 測定した際に分解生成物として検出される強度を 100 % として、回収率を算出した。

3 化合物とも窒素吹きつけの時間経過に伴い、回収率の低下がみられ、特にアルドリンの減少が著しかった。また、エンドリンは、時間経過に伴って、100 % を超える回収率を示した。これは、窒素吹きつけ時間 0 分、つまり標準溶液を乾固した時点で、エンドリンアルデヒド (69 %) とエンドリンケトン (80 %) が減少し、エンドリンが増加 (117 %) していることから、エンドリンアルデヒドとエンドリンケトンは、濃縮過程においてエンドリンに変化することにより、結果としてエンドリンの回収率が増加した可能性が考え

Fig. 3 Transfer efficiencies of drins from methanol to hexane in different ratios of water or 5% sodium chloride water
Me: methanol, W: water, NaW: 5% sodium chloride water

Fig. 4 Recovery of drins after sulfuric acid treatment
A: Aldrin, D: Dieldrin, E: Endrin

Fig. 5 Recovery of drins after alkaline treatment
A: Aldrin, D: Dieldrin, E: Endrin

Fig. 6 Recovery of drins in concentration process using N_2 gas
A: Aldrin, D: Dieldrin, E: Endrin, EA: Endrin aldehyde, EK: Endrin ketone

られる。

3. 6 GC/MS 測定時におけるエンドリンの分解

EPA Method によると、GC-ECD や GC/MS 測定においてエンドリンを計測する場合、エンドリン分解物のピーク Area (アルデヒド+ケトン)/total-エンドリンピーク Area (エンドリン+アルデヒド+ケトン) $\times 100$ により計算された値が 15% もしくは 20% を超えた時は、GC の注入口やキャピラリーカラム先端の汚れが予想されるため、再度調製後、測定を行うこととしている⁶⁻¹⁰⁾。そこで、本検討では、アルドリンは $^{13}C_{12}$ -アルドリンに対する比率を、また、ディルドリン、エンドリン及びエンドリンアルデヒドとエンドリンケトン $^{13}C_{12}$ -ディルドリンに対する比率を求め、それぞれの化合物の日変動を調べた。Fig. 7 にエンドリン類の日変動及び測定時

Fig. 7 Daily changes in ratio of endrins/ $^{13}\text{C}_{12}$ -diieldrin and intensity of 219

に行ったチューニング結果を合わせて示した。なお、チューニング結果においては、ドリノ類の測定質量数に比較的近い 219 についてのみスペクトル強度を示した。

Fig. 7 には図示していないが、 $^{13}\text{C}_{12}$ で標識化された物質に対するアルドリノとディルドリノの強度は、ほとんど変動が認められず、その変動係数はそれぞれ 4 % と 3 % であった。また、 $^{13}\text{C}_{12}$ -アルドリノと $^{13}\text{C}_{12}$ -ディルドリノの強度は、フルオランテン- d_{10} との比率により、ほとんど日変動がないことを確認している。一方、エンドリノは Fig. 7 より変動係数が大きく変動し (37 %), エンドリノの分解物であるエンドリノアルデヒドとエンドリノケトンも、それぞれ 93 % と 21 % と変動が大きかった。さらに、ドリノ類とチューニング用標準物質 (219) との強度の関係をみると、アルドリノとディルドリノは、219 の強度に関係なくほぼ一定の値を示すのに対して、エンドリノ類は、219 の強度によってエンドリノとエンドリノ分解物の比率が変化していることが明らかとなった。これらのことから、エンドリノの GC 測定における分解は、注入口やキャピラリーカラムの汚れに加えて、MS の検出部であるイオン源等の汚れも大きく影響していると考えられる。本実験に用いた GC/MS は、多目的の様々な試料について測定している経歴があり、特に汚れの著しい試料を測定した直後には、様々な部分の汚れが原因となり、Fig. 7 に認められるような各ドリノ化合物の比率が変動した可能性が考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、農林水産省「生産・流通・加工工程における体系的な危害要因の特性解明とリスク低減技術の開発 (POPs) PO-2211」によった。

要 約

ドリノ類の分析過程における検討結果により、以下のことが明らかとなった。超音波抽出法は、アルドリノの回収率低下を防ぐため、抽出溶媒中に有機溶媒の存在が必要である。ドリノ類をメタノール抽出液からヘキサンに転溶する場合、アルドリノの回収率向上のために、メタノールに対して半量以上の 5 % 塩化ナトリウム水を添加する必要がある。硫酸処理はドリノ類が加水分解するため使用できないが、アルカリ分解法による精製では、ドリノ類に対して良好な回収率を示した。窒素による濃縮操作では、時間経過によるドリノ類の損失が確認された。さらに機器測定では、エンドリノの分解が起こるため、日常的にエンドリノ分解率を監視しておく必要がある。

文 献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課:平成19年度版「化学物質と環境」(2008)
- 2) Hashimoto, Y.:Dieldrin residue in the soil and cucumber from agricultural field in tokyo. *J. Pestic. Sci.*, **30**(4), 397-402 (2005)
- 3) 環境庁水質保全局土壌農薬課:農薬等の環境残留実態調査分析法 (1999)
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課:外因性内分泌かく乱化学物質調査暫定マニュアル (1998)
- 5) 環境省環境管理局水環境部:底質調査方法 (2001)
- 6) EPA Methods 505: Analysis of organohalides and commercial polychlorinated biphenyl (PCB) products in water by microextraction and gas chromatography., Revision2.1 (1995)
- 7) EPA Methods 508: Determination of chlorinated pesticides in water by gas chromatography with an electron capture detector., Revision3.1 (1995)
- 8) EPA Methods 508.1: Determination of chlorinated pesticides, herbicides, and organohalides in water using liquid-solid extraction and electron capture gas chromatography. Revision2 (1995)
- 9) EPA Methods 525.2: Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry., Revision2.0 (1995)
- 10) EPA Methods 8080A: Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls.
- 11) EPA Methods 608: Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater.
- 12) EPA Methods625: Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater
- 13) Manirakiza, P., Covaci, A., Nizigiyimana, L., Ntakimazi, G. and Schepens, P.: Persistent chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in selected fish species from Lake Tanganyika, Burundi, Africa. *Environmental Pollution*, **117**, 447-455 (2002)
- 14) Alford-Stevens, A.L., Eichelberger, J.W. and Bubbe, W.L.: Multi-laboratory study of automated determinations of polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in water, soil, and sediment by gas chromatography/mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 304-312 (1988)
- 15) Vagi, M.C., Pestsas, A.S., Kostopoulou, M.N., Karamanoli, M.K. and Lekkas, T.D.: Determination of organochlorine pesticides in pesticides in marine sediments samples using ultrasonic solvent extraction followed by GC/ECD. *Desalination*, **210**, 146-156 (2007)
- 16) Tor, A., Aydin, M. E. and Ozcan, S.: Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil. *Analytica Chimica Acta*, **559**, 173-180 (2006)
- 17) 酒井美月, 清家伸康, 大谷 卓:ウリ科における POPs 汚染度推定技術の開発(第2報)-各種溶媒による土壌抽出法の検討-, 日本土壌肥科学会講演要旨集, **176** (2008)
- 18) 河野公栄, 脇本忠明, 大胡田忠敏, 立川 涼:血中の Chlordanes とその関連化合物およびその他の有機塩素化合物のガスクロマトグラフ (GC-ECD) 分析法, 日本農芸化学会誌, **56**, 531-536 (1982)
- 19) 湯川泰秀, 向山光昭:「バイノ有機化学」, [I], 541 (1993)