キャピラリー GC-ECD を用いた有機塩素系 農薬の一斉定量分析法

—主として食品中の残留農薬の測定について—

桑原 克義, 松本 比佐志, 村上 保行,
西宗 高弘, 末木 賢二

大阪府立公衆衛生研究所

(〒537 大阪市東成区中道 1 丁目 3 -69)

[平成 4 年 4 月 16 日受理]

Simultaneous Quantification Analysis of Organochlorine Pesticides by Capillary Gas Chromatography with ECD Detection — Studies on the Residual Pesticide Assay in Food —

Katsuyoshi KUWABARA, Hisashi MATSUMOTO, Yasuyuki MURAKAMI,
Takahiro NISHIMUNE and Kenji SUEKI

Osaka Prefectural Institute of Public Health

(3-69 Nakamichi 1-Chome, Higashinari-ku, Osaka 537)

[Received April, 16, 1992]

Summary

Simultaneous Quantification Method of organochlorine pesticides by gas chromatography (GC) using good separative capillary columns and ^{63}Ni -ECD was studied. Twenty-one organochlorine compounds including DDTs, HCHs, chlordanes and dieldrin analogues, all of which had been reported to pollute environmental samples, in addition to two kinds of phthalic acid esters often contaminating sample in laboratory were separated by 100% dimethyl polysiloxane (DB-1TM) capillary column.

Concentrations of all the pesticides in food could be accurately determined by using internal standards (IS), δ -HCH and o,p'-DDD, for the reason that these compounds had been seldom detected in various food. Coefficient of variation (percent relative standard deviation) for the peak areas of these pesticides assayed in repeated injection to GC resulted into the range from 0.68% to 4.73% when the areas were corrected on the basis of the magnitude of ISs areas, and into the range from 4.44% to 6.27% when uncorrected by the IS.

The elution pattern of the twenty-three compounds mentioned above in 14% cyanopropylphenyl-86% dimethyl polysiloxane (DB-1701TM), and in 50% trifluoropropyl-50% methyl polysiloxane (DB-210TM) capillary columns were also described in the text.

Key Words: organochlorine pesticide; quantitative analysis; capillary GC; DDT; chlordanes.

1. はじめに

環境分析化学の分野に於て、ガスクロマトグラフィー (GC) に用いられるキャピラリーカラムは近年めざま

しく発展し高品質なものが多数使用されてきている。その分離能と、ガスクロマトグラフの温度制御等の安定性向上のゆえに化合物の確認同定に威力を発揮している。しかしながらリテンションタイム (retention time, Rt)

の高精度な安定性に比べると、ピーク高またはピーク面積の再現性は低く、その点ではバックドカラムに及ばない。特に、オートインジェクターではなくいわゆる分析者の手打ちの場合、数十%以上の誤差が生じることもあり、必ずしも定量分析には向いていないとされてきた。実際、J. P. Hsu ら¹⁾によるオートインジェクション方式の厳密な検討に於いても、内標準法ではないので、「システムが非常に安定した状態」でのみ定量が可能であるとしている。キャピラリーカラムを用いた環境や食品中の残留有機塩素系農薬の分析方法や実態調査の報告は多いが、内標準を使用した正確な定量方法に関する文献は殆ど見当たらない^{2)~4)}。

そこで今回環境汚染分析、とりわけ食品分析に於いて殆ど検出されない δ -HCH と o , p '-DDD を内標準としたキャピラリーカラム GC 定量分析法を検討した。即ち、

試料負荷量を大きく出来る膜厚の DB-1TM (J&W 社製) キャピラリーカラムを使って、21種類の有機塩素系農薬と、実験室内汚染によりしばしばクロマト上に出現する2種類のフタル酸エステルを分離する条件を見出し、上記化合物による内標準法定量法を開発した。

また、DB-1701TMと DB-210TM (J&W 社製) に於いても、上記23種化合物の良好な分離条件を見出したので併せて報告する。

なお、本方法は既に筆者らにより各種食品の実試料に適用して効果を上げている。

2. 方 法

2. 1 試薬

農薬標準品：和光純薬工業(株)製(表1の Peak No.1~7,10,14,15,19,21,23), 関東化学(株)製(No. 8),

Table 1. Twenty-one organochlorine compounds including 2 internal standards for quantitative analysis by using DB-1 GC (DB-1701 and DB-210 GC) besides 2 phthalic acid esters

Peak	Compound	Concentration of the compound(ppb ^{**})
1	α -HCH (Hexachlorocyclohexane)	4
2	β -HCH	16
3	HCB(Hexachlorobenzene)	0.8
4	γ -HCH	4
5	δ -HCH [*]	8 [*]
6	Heptachlor	5
7	DBP(Dibutyl phthalate)	-***
8	γ -Chlordene	5
9	Aldrin	2
10	Heptachlor epoxide	9
11	Oxychlordane	5
12	<i>trans</i> -Chlordane	5
13	<i>cis</i> -Chlordane	5
14	<i>trans</i> -Nonachlor	5
15	<i>p</i> , <i>p</i> '-DDE	8
16	<i>o</i> , <i>p</i> '-DDD [*]	25 [*]
17	Dieldrin	8
18	Endrin	8
19	<i>p</i> , <i>p</i> '-DDD	16
20	<i>o</i> , <i>p</i> '-DDT	8
21	<i>cis</i> -Nonachlor	5
22	<i>p</i> , <i>p</i> '-DDT	16
23	DOP(Dioctyl phthalate)	-***

* Internal standard. Concentration of each compound was fixed constantly.

** Parts per billion (weight/volume of the solution, ng/ml).

*** Trace or distinct peak of the compound adhering to the surface of various apparatuses from the air or other media in laboratory.

林純薬工業(株)製(No. 9,11~13,16~18,20,22)等を微量のアセトン、ベンゼン等に溶解し、さらにn-ヘキサンに溶かして標準原液とした。その後これを混合し、n-ヘキサンで希釈して各種標準溶液を調製した。有機塩素化合物のうち、食品や環境中に残留しやすく化審法、食品衛生法等の法律で規制を受けたものを中心に21種類の化合物を選んだ。今回検討する当該化合物の構造式を図1に示した。また、表1にその混合標準溶液の組成を掲げた。

n-ヘキサン、アセトン、ベンゼン、ジエチルエーテル、アセトニトリル、無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用(和光純薬工業(株)製)、塩化ナトリウム：試薬特級(和光純薬工業(株)製)、フロリジルPR(60~100メッシュ)(Floridin社製)。

2.2 器具および装置

ガスクロマトグラフ(GC)：Hewlett Packard社製5890A, 5890シリーズⅡ；Varian社製3300(いずれも ^{63}Ni -ECD検出器付き)。インテグレータ：(株)島津製作所製C-R6A。パックドカラム用充填剤：OV-1, Gas Chrom Q：日本クロマト工業(株)製。キャピラリーカラム：DURABOND(DB)-1, DB-1701, DB-210：J&W社製(長さ、内径、膜厚については、表2, 3, 4に記載)。

2.3 GC条件の設定

2.3.1 キャピラリー DB-1 GC条件の設定

表1の混合標準溶液を調製し、これを効率良く分離し高感度に検出できる条件を検討した。まずカラムは、無極性ないしは微極性であり多数の検体を分析するのに適切で試料負荷量の大きな膜厚($1.0\mu\text{m}$)のものを選んだ。注入システムでは、上記目的にかなうようスプリットレス注入法を採用し、殆どの場合、GC検液がn-ヘキサン溶液であることを考慮し、溶媒効果とコールドトラップ効果を高めるためオープン初期温度を 50°C とした。その後急速な昇温と続く緩慢な昇温の2段階昇温により目的化合物の分離が行われるものと考えられる。種々検討の結果、表2のような最適条件を得た。この結果を得るまでに検討したおもな項目を以下に例示しておく。① α -HCHの最適感度を1とすると、初期温度を 100° にすると感度は0.76に低下する。②同様に第1段昇温温度を $40^\circ/\text{min}$ にすると感度=0.71, ③初期温度を 175° にして1段のみの昇温で 270° まで上げると感度=0.66, ④注入のキャリアーガスパーズ開始時間を0.4分にすると感度=0.76, 0.6分にすると感度=0.97, ⑤カラム入口圧力を10 psiにすると感度=0.71にそれぞれ低下。これに加え、⑤ではDOPのピークのRtが約2倍になり分析所要時間が長くなる、など表2の条件を上回る条件は見い出せなかった。なお、その他の項目は通常の農薬分析に用

Fig. 1. Chemical structure of organochlorine compounds

Table 2. Operating conditions of capillary DB-1 GC

Column: fused silica capillary DB-1 (DURABOND™-1, J&W) 30 m x 0.25 mm i.d., 1.0 μ m of film thickness
Column temperature: 50°(1min)→ 25°/min→ 200°(1min)→ 2.5°/min → 270°(10 min)
Injector and detector (⁶³ Ni-ECD) temperatures: 230° and 325°, respectively
Injection system: splitless (purge off for 0.5 min)
Carrier gas: helium, total flow=58.2 ml/min, split vent=52.2 ml/min, septum purge flow=4.8 ml/min, column head pressure=16 psi
Make-up gas: argon/methane=95/5 (v/v), flow=63 ml/min
Sample volume: 2.0 μ l, usually n-hexane solution
Instrument: Hewlett Packard 5890-II GC

Table 3. Operating conditions of capillary DB-1701 GC

Column: fused silica capillary DB-1701 (DURABOND™-1701) 30m x 0.25 mm i.d., 0.25 μ m of film thickness
Other conditions: the same as DB-1 in Table 2

Table 4. Operating conditions of capillary DB-210 GC

Column: fused silica capillary DB-210 (DURABOND™-210) 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 μ m of film thickness
Column: temperature: 50°(1min)→ 25°/ min → 100 °(1min)→ 2.5°/ min → 210°(1 min) → 10°/ min →220°(10min) Other conditions: the same as DB-1 in Table 2.

Fig. 2. ECD gas chromatogram of the fraction from blue mussel extract on OV-1 packed column.
(Internal standards were not added to the sample.)

いられる条件と大差のない各々合理的な数値に設定した。特に、検出器が汚染にナイーブな電子捕獲型検出器 (electron capture detector, ECD) であることを考慮

して、make-up ガス流量を充分にとり検出器温度も比較的高く設定した。

2. 3. 2 貝類に残留した環境汚染物質の GC 分離の例～OV-1 パックドカラムと DB-1 キャピラリーカラムの比較～

瀬戸内海東部で採取したムラサキガイむき身の n-ヘキサン抽出液を通常の残留農薬分析用⁵⁾に処理して GC 検液とした。

2. 3. 3 キャピラリー DB-1701 と DB-210 GC 条件の設定

DB-1 と同様に DB-1701 と DB-210 についても、表 1 の混合標準溶液を効率よく分離できる条件を検討した。

3. 結果および考察

3. 1 キャピラリー DB-1 GC 条件について

表 1 の混合標準有機塩素化合物を分析する最適条件を見出し表 2 の結果を得た。本条件で分離した GC クロマトグラムを図 3 に掲げた。図 3 A に示したように 23 種

Fig. 3. ECD gas chromatograms of (A) 21 organochlorine compounds and 2 phthalates and (B) 2 organochlorine internal standards on DB-1 capillary column conditioned as mentioned in Table 2.

The name and concentration of each compound of peak was listed in Table 1

Fig. 4. ECD gas chromatograms of (C) the fraction from blue mussel extract and (D) PCB mixture (KC-300: 400: 500: 600=1:1:1:1 (w/w/w/w)) on DB-1 capillary column conditioned as mentioned in Table 2.

*Peaks in (C) corresponding to PCB in (D).

の化合物は各々完全に分離され互いの識別は明瞭である。後述する定量分析のための内標準物質ピーク5とピーク16は図3Bに示した。

3. 2 貝類中残留環境汚染物質のGC分離例

ムラサキイガイのGC検液をOV-1バックドカラムで分析したときのガスクロマトグラムを図2に掲げた。GC条件は、通常の分析条件⁶⁾である。この検液に内標準物質を添加してキャピラリーDB-1 GCにインジェクションしたときのクロマトグラムが図4Cである(図3と図4は同一条件)。分離能が格段に向上し、図2のピーク2, 15, 21がキャピラリーではいくつかのピークに分離し、ピーク12, 13, 14もシャープになっていることが判る。また、その他の未知ピークもキャピラリーでは数多くのピークに分離し、そのうちのいくつかはPCBのピーク(図4C*印を付したピーク)と推定できる(別途アルカリ分解しても当該3ピークは消失しなかったし、また魚介類に主要ピークとして通常検出される⁷⁾ピークNO.15,16,18⁸⁾に該当するものと推定してい

る。)

3. 3 キャピラリーDB-1 GCを用いた定量分析のための基礎的検討

表2の条件で10種の有機塩素化合物混合標準溶液をキャピラリーDB-1 GCにインジェクションしたときの各ピークのリテンションタイム変動を測定した。結果を表5に掲げる。最もRtの長いp, p'-DDTでも最小32.707分から最大32.725分までの間に入り、その差は0.018分即ち1.08秒であった。7回の繰り返しインジェクションのRtの変動係数(coefficient of variation)は0.020%, と極めて誤差の少ないことが判る。その他の化合物についても同様に安定している。本検討はオートインジェクターを用いていないが、分析者が手慣れてくると、上記のような誤差に収まることが判明した。表2の分析条件を精密に再現できる機種 GC を使用して、しかも内標準のピークとのRt差を採用することにより、さらにこの同定精度は向上するのは言うまでもない。

次に、上記化合物の各ピーク面積の変動を、同様に7回の繰り返しインジェクションで検討した。はじめに記したように、内標準を用いると誤差が少なく良好な安定

Table 5. Variation in retention time of organochlorine pesticides

Compound*	Retention time (min)							Coefficient of variation (S.D.×100/Mean (%)) of retention time N=7 (1st - 7th injection)
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th	
α -HCH	14.917	14.920	14.910	14.908	14.917	14.913	14.915	0.028
β -HCH	15.417	15.417	15.407	15.408	15.415	15.415	15.410	0.028
γ -HCH	16.180	16.187	16.173	16.175	16.180	16.177	16.180	0.028
δ -HCH	16.403	16.407	16.397	16.393	16.400	16.400	16.400	0.027
HCE	24.310	24.317	24.298	24.300	24.310	24.307	24.305	0.027
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDE	27.552	27.552	27.537	27.533	27.548	27.540	27.543	0.027
<i>o</i> , <i>p'</i> -DDD	27.958	27.962	27.947	27.945	27.957	27.952	27.953	0.022
Dieldrin	28.192	28.195	28.180	28.180	28.188	28.185	28.187	0.020
<i>p</i> , <i>p'</i> -DDD	29.953	29.958	29.940	29.940	29.950	29.950	29.945	0.022
<i>p,p'</i> -DDT	32.720	32.725	32.708	32.707	32.720	32.717	32.717	0.020

* Concentration of each compound in injected solution was 6 ppb for α , γ -HCH and HCE, 24 ppb for β -HCH, *p*, *p'*-DDD and *p*, *p'*-DDT, 12 ppb for *p*, *p'*-DDE and dieldrin, 8 ppb for δ -HCH and 25 ppb for *o*, *p'*-DDD. Each injection to GC (from 1st to 7th) was performed at 2.0 μ l. Measurements were accomplished by a condition described in Table 2.

性を示した。このことを具体的な結果として以下に述べる。図3Aで明らかなように、 α , β , γ -HCHとHCB（ピーク1～4）は近接しているピーク5（ δ -HCH）を内標準として採用し、ピーク6～22についてはそれらの間に位置するピーク16（*o*, *p'*-DDD）を内標準として用いることとした。内標準を用いて各ピーク面積を補正したとき、内標準を用いないで各ピーク面積を出したときのそれぞれのピーク面積の変動を測定した結果が表6である。例えば、 α -HCHの第1回インジェクションのピーク面積は650であったが、これを内標準の δ -HCHで補正すると591となる。（ $650 \times 674 \div 741 = 591$ 。つまり、表6のように内標準 δ -HCHのピーク面積741を一定値674に補正した時、 α -HCHの650をこの割合で比例配分すると591になる、という意味。）同様に2回目以降計7回インジェクションしたときの面積を補正した。その結果、 α -HCHの場合、無補正ピーク面積の標準偏差を平均値で除して100倍した値（変動係数）は6.27%となり、補正ピーク面積の変動係数は4.73%となった。同様に β -HCH以下*p*, *p'*-DDTまでの無補正ピーク面積の変動係数は、4.44%～6.27%であったのに対して、補正ピーク面積の変動係数は、0.68%～4.73%、概ね2%前後の値となり、無補正ピーク面積の変動係数に比べてかなり低い値であり、通常の定量分析に充分適用できる値になったものと判断できた。今回は、GCが安定しており熟練した分析者が標準溶液をインジェクションした結果、無補正ピーク面積の変動係数も最大6.27%であったが、

我々の経験例からするとこの値はもっと大きくなる可能性がある。即ち、感度の安定に独特の技術を必要とするECD検出器を装着したGC（GC-ECD）の場合、ピーク高ないしは面積が2倍程度変動することは充分有り得ることである。このような背景に立って、今回、本報告のような定量方法を提案した訳である。

なお、 β -HCHと*p*, *p'*-DDTを例に挙げ表6の結果を分かりやすく図示したのが図5である。実線で示した補正ピーク面積は、変動が少なく安定していることが理解される。

最後に定量分析のためのGC検量線を作成した。前述の標準品化合物量変動の測定にはピーク面積を用いたが、実試料の分析に関しては特にGC-ECDの場合、ベースラインの乱れや夾雑ピークの出現などを考慮すると、ピーク高を採用する方が現実的である。従って、ピーク高法により検量線を作成し図6を得た。化合物は9種類であるが他の化合物も同様の結果であった。HCBを例にとると、0.4pg～1.6pgまで、*p*, *p'*-DDTの場合8pg～32pgまでは充分に直線性が認められた。実試料の分析に当たっては、この直線の範囲に入るように適宜希釈ないしは濃縮する必要がある。

3. 4 キャピラリー DB-1701とDB-210のGC条件

上述のDB-1における検討と全く同様の手法でDB-1701とDB-210についても、その最適GC条件を検索した。DB-1で検出したピークに関して、当該化合物

Table 6. Variations in uncorrected and corrected peak areas of organochlorine pesticides by using δ -HCH or *o*, *p*'-DDD as an internal standard

Compound	<div>Uncorrected peak area</div> <div>Corrected peak area</div>								Coefficient of variation (S.D.×100/Mean (%) of uncorrected peak area N=7 (1st - 7th injection)	Coefficient of variation (S.D.×100/Mean (%) of Corrected peak area N=7 (1st - 7th injection)
	Base	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	6 th	7 th		
I.S. δ -HCH	674*	741*	702	691	700	638	687	757		
		674*	674	674	674	674	674	674		
α -HCH		650*	638	559	593	584	567	642	6.27	
		591*	613	545	571	617	556	572		4.73
β -HCH		2042	1961	1906	1919	1811	1883	2050	4.44	
		1857	1884	1859	1849	1915	1847	1826		1.55
γ -HCH		657	625	600	598	583	575	658	5.50	
		598	600	585	576	616	564	586		2.90
I.S. <i>o</i> , <i>p</i> '-DDD	1748	1879	1870	1896	1929	1725	1904	2014		
		1748	1748	1748	1748	1748	1748	1748		
HCE		740	760	753	756	692	749	820	4.99	
		688	710	694	685	701	687	711		1.57
<i>p</i> , <i>p</i> '-DDE		1119	1134	1140	1165	1055	1150	1224	4.45	
		1041	1060	1051	1055	1069	1056	1063		0.85
Dieldrin		1198	1212	1230	1237	1116	1230	1306	4.65	
		1114	1133	1134	1120	1130	1129	1133		0.68
<i>p</i> , <i>p</i> '-DDD		1651	1624	1699	1733	1460	1705	1773	6.16	
		1536	1518	1566	1570	1479	1566	1539		2.13
<i>p</i> , <i>p</i> '-DDT		1618	1645	1718	1691	1544	1731	1800	4.99	
		1505	1538	1584	1532	1565	1590	1562		1.95

*Corrected peak area of α -HCH 591 = $650 \times 674 / 741$. Peak areas of α -HCH, β -HCH and γ -HCH were corrected by that of I.S., δ -HCH; and peak areas of HCE, *p*, *p*'-DDE, dieldrin, *p*, *p*'-DDD and *p*, *p*'-DDT were corrected by that of I.S., *o*, *p*'-DDD.

Concentration of each compound in injected solution was 6 ppb for α -, γ -HCH and HCE, 24 ppb for β -HCH, *p*, *p*'-DDD and *p*, *p*'-DDT, 12 ppb for dieldrin and *p*, *p*'-DDE, 8 ppb for I.S., δ -HCH and 25 ppb for I.S., *o*, *p*'-DDD.

Each injection to GC (from Base of I.S. to the 7th; total 8 times) was performed at $2.0 \mu\text{l}$.

Measurements were accomplished by a condition described in Table 2.

の同定・確認を行ない、また定量値の精度を高めることを目的として本検討を行なった。無極性のDB-1に対して、DB-1701及び210はともに中極性であり、ここで検討する化合物の確認に関してパックドカラムでもそれぞれの相当品が使用されている為、この2種のキャピラリーカラムを採用した。

まずキャピラリーDB-1701について若干の検討の結果、キャピラリーDB-1と同条件(表3)で23種の当該化合物が効率よく分離できた。結果を図7に示す。図7Aの各ピーク番号の化合物名は表1のとおりである。溶出順序は幾分DB-1と異なった。また、参考のために同条件でインジェクションしたときのPCB(Kanechlor 300, 400, 500, および600の等量混合物)のGCクロマトグラムを掲げた。PCBの幾つかは図7Aのピークに近接しているので、各種実試料のGC検液に至るまでの分析行程段階で、PCBをよく除去しておく必要がある。

また、試料の種類により残留しやすいPCBのピークがあらかじめ分析者によく把握されていることも、誤りをなくす為に大切なことである。同様にキャピラリーDB-210についても検討の結果、表4のように3段昇温で効率よく分離することが出来た。この条件下におけるGCクロマトグラムを図8に示す。各化合物の溶出順序はDB-1とは大きく異なり、従ってDB-1で検出したピークの確認にはDB-1701より適しているとも言える。しかし最高使用温度が前2者に比べて低く(240~260℃)、若干熱に対する耐久性が低い懸念が残る。しかもGCにデュアルでカラムを装着することを想定すると、DB-1とDB-1701では最高270℃(表2)ないし280℃まで上昇させるため、これらのカラムを使用するときは、DB-210は取り外しておくことが肝要である。PCBのピークとの判別に関してはDB-1701の場合と同様のことが言える。

Fig. 5. Variation in peak area of β -HCH, (A) uncorrected value and (B) corrected value by the peak area of δ -HCH as an internal standard; and p,p' -DDT, (C) uncorrected value and (D) corrected value by the peak area of o,p' -DDD as IS. $2 \mu\text{l}$ of 24 ppb of β -HCH and 8 ppb of δ -HCH (upper); and $2 \mu\text{l}$ of 24 ppb of p,p' -DDT and 25 ppb of o,p' -DDD (lower) were injected to GC, respectively. Measurement was accomplished by a condition described in Table 2.

4. おわりに

我国では使用禁止になって既に約20年が経過している有機塩素系農薬が、熱帯地方などの開発途上国では現在でも使われているのが現状である⁹⁾。例えば、マラリアを媒介する蚊の駆除にも有効とされる DDT の使用量は、1978年～1984年までの年間使用量は103開発途上国合計で1万8千t～3万tと見積もられている¹⁰⁾。一方、1947年～1971年までの我国における DDT の累積生産量は約4万3千tとされている⁹⁾。つまり日本の25年間の合計生産量の約40%～70%が開発途上国で毎年使用されていると推定されている。食品の海外依存度の高い我国には有機塩素系農薬の残留した食品が輸入されてくる可

Fig. 6. Calibration curves for the organochlorine pesticides by measurement using the internal standards, δ -HCH (8 ppb) and o,p' -DDD (25 ppb).

Injection volume: $2.0 \mu\text{l}$. A = 8 ppb for (1) β -HCH, (2) p,p' -DDD, (3) p,p' -DDT; 4 ppb for (4) dieldrin, (5) p,p' -DDE; 2 ppb for (6) HCE, (7) α -HCH, (8) γ -HCH; 0.4 ppb for (9) HCB. Concentration of B = $A \times 2$; C = $A \times 3$; D = $A \times 4$. Each value of peak height is an average for a duplicate determination.

Measurement was accomplished by a condition described in Table 2.

能性が依然現存する状態であり、こうした点からもこれらのモニタリングを継続する必要がある。その意味からも精度の高い効率的な分析方法の開発は重要と考えられる。

要約

おもに各種食品中の残留濃度を分析する目的で、キャピラリーGC-ECDを用いた21種有機塩素系農薬の内標準法による一斉定量分析法を開発した。100% dimethyl polysiloxane (DB-1TM) キャピラリーカラム法での上記化合物の分離は良好で、内標準法によれば7回の繰り返しインジェクションでのピーク面積変動係数は、0.68～4.73%の値となり、通常の定量分析には充分適用できる

Fig. 7. ECD gas chromatograms of (A) 21 organochlorine compounds and 2 phthalates and (B) PCB mixture on DB-1701 capillary column conditioned as mentioned in Table 3. The name of peak components in (A) is listed in Table 1, provided that the concentration of each compound is twice as much as that in the table, except the internal standards, peak No. 5 and No. 16. The concentration of PCB mixture (KC-300: 400: 500: 600 = 1: 1: 1: 1 (w/w/w/w)) solution was 250 ppb.

Fig. 8. ECD gas chromatograms of (A) 21 organochlorine compounds and 2 phthalates and (B) PCB mixture on DB-210 capillary column conditioned as mentioned in Table 4. The name of peak components in (A) is listed in Table 1, provided that the concentration of each compound is twice as much as that in the table, except the internal standards, peak No. 5 and No. 16. The concentration of PCB mixture (KC-300: 400: 500: 600 = 1: 1: 1: 1 (w/w/w/w)) solution was 250 ppb.

方法と考えられた。各ピークのリテンションタイムの変動係数は、0.020~0.028%と極めて安定している。また、DB-1キャピラリーカラム法の確認として、DB-1701TMとDB-210TMキャピラリーカラムでの良好な分離条件も検討し併せて報告した。従来汎用されているパックドカラムもスクリーニング的に併用することにより、本法はフィールドワークの分析分野で有効に活用されるものと考えられる。

謝 辞

本報告に際して、特に、世界の有機塩素系農薬の使用実態について御指導を賜りました国立衛生試験所・斎藤行生食品部長と種々御助言を頂きました大阪府公害監視センター・奥村為男主任研究員に深謝致します。

文 献

- 1) Hsu, J.P., Wheeler Jr., H. G., Camann, D. E., Schattenberg, III, H. J., Lewis, R. G., and Bond, A. E.: Analytical methods for detection of nonoccupational exposure to pesticides. *J. Chromatogr. Sci.*, **26**, 181-189, (1988)
- 2) Daft, J. L.: Determination of pesticide residue in food with a 6% cyanopropylphenyl capillary column. *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 75-78, (1989)
- 3) Vaz, R. and Blomkvist, G.: Traces of toxaphene components in swedish breast milk analysed by capillary GC using ECD, electron impact and negative ion chemical ionization MS. *Chemosphere*, **14**, 223-231, (1985)

- 4) Cooke, M. and Ober, A. G.: OV-17-QF-1 capillary column for organochlorine pesticide analysis. *J. Chromatogr.*, **195**, 265-269, (1980)
- 5) Kuwabara, K., Maeda K., Murakami, Y., and Kashimoto, T.: Comparative Studies on the Recovery of Organochlorine Pesticides Between Dry Column Chromatography and Acetonitrile Partitioning. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **29**, 347-353, (1982)
- 6) 皆川興栄, 森 量夫, 堺 敬一, 檜府直大, 榎本 隆, 松永和義, 上田雅彦, 西河昌昭, 武田明治, 田辺弘也: 乳肉食品中の残留農薬 (第3報) 魚介類中の残留有機塩素農薬, 食衛誌, **13**, 317-325, (1972)
- 7) 桑原克義, 福島成彦, 田中凉一, 宮田秀明, 榎本 隆: ムラサキイガイの殻長とむき身中残留 PCB 濃度の関係, 食衛誌, **27** 565-568, (1986)
- 8) 鶴川昌弘, 中村彰夫, 榎本 隆: PCBの数値化方法に関する研究, 食衛誌, **14**, 415-424, (1973)
- 9) 植村振作, 河村 宏, 辻 万千子, 富田重行, 前田静夫: DDT, pp 156-159, 「農薬毒性の事典」, (株)三省堂, 東京, (1988)
- 10) Edwards, C. A.: Agrochemicals as environmental pollutants. pp 1-19, "Control of Pesticide Applications and Residues in Foods" Edited by Hofsten, B. and Ekstrom, G., Swedish Science Press, Stockholm, (1986)