〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
35 (6) 466-475 (1989)

農産物中の8種殺ダニ剤一斉分析法

中村優美子, 長谷川ゆかり, 外海泰秀, 伊藤誉志男
国立衛生試験所大阪支所食品試験部

Simultaneous Determination of 8 Kinds of Acaricides in Agricultural Products by Gas Chromatography

YUMIKO NAKAMURA, YUKARI HASEGAWA, YASUhide TONOGAI and YOSHIO ITO

*Division of Food Chemistry, National Institute of Hygienic Sciences,
Osaka Branch, 1-1-43, Hoenzaka, Chuo-ku, Osaka 540, Japan*

(Received June 26, 1989)

Simultaneous determination method of 8 kinds of acaricides (amitraz, benzomate, dicofol (kelthane), chlorfenson (CPCBS), chlorobenzilate, chloropropylate, phenisobromolate and tetradifon) was investigated. Twenty g of minced fruits or vegetables were homogenized with acetone or acetone containing 30 % of water. Fifteen g of NaCl was added to each sample, and acaricides were extracted with *n*-hexane containing 20 % ethyl acetate. Three ml of xylene was added to the extract, removed *n*-hexane-acetone mixture, and this xylene-substituted extract was applied on a florasil column. The column was washed with 50 ml of *n*-hexane and eluted with 100 ml of *n*-hexane containing 30 % ethyl acetate. Eluate was concentrated to 3.0 ml. Benzomate, kelthane, chlorfenson, chlorobenzilate, chloropropylate, phenisobromolate and tetradifon were determined by ECD-GC using capillary column of CBP-1. Amitraz was determined by FTD-GC using OV-17 column. Contents of 8 acaricides in samples including fruits, vegetables, green tea and brown rice were below 0.01 ppm. Recoveries of 8 acaricides added at the concentrations of 0.25–5 ppm in these samples were 60.0–99.9 %. Therefore, this method was applicable to the determination of acaricides in agricultural products.

Keywords — acaricides; capillary ECD-GC; FTD-GC; florasil column; xylene substitution

緒 言

殺ダニ剤は、主として果樹・野菜のハダニ類の卵、幼虫、成虫に対して有効な殺虫剤である。

殺ダニ剤については、アミトラズ^{1,2)} ジコホール (ケルセン)³⁻⁷⁾ クロルフェンソン (CPCBS)^{8,9)} クロルベンジレート⁸⁾ フェニソプロモレート¹⁰⁾ テトラジホン^{3,8,9,11)} の分析法が報告されている。ECD, FPD あるいは NPD 付 GLC を用いて分析する場合が多いが、アミトラズ²⁾ ジコホール^{8,12)} については HPLC 法による分析法も報告されている。また、農薬の多成分分析法については一部“残留農薬分析法 Draft”¹³⁾ に記載されている。しかし、殺ダニ剤の一

斉分析法としての報告はこれまでになく、試料の調製法、抽出剤、精製法、定量法は報告者によって必ずしも一定していない。

厚生省の残留基準は、殺ダニ剤ではジコホールが野菜で 2.0 ppm, 果物や茶で 3.0 ppm, クロルベンジレートが野菜、果物で 2.0 ppm と定められているのみである。

最近わが国では農作物の輸入が増加しているが、これらにどのような農薬が使用されているのか情報が得られないため、農作物中の農薬の多成分分析法が必要とされる。

我々は、アミトラズ、ベンゾメート、ジコホール、クロルフェンソン、クロルベンジレート、クロルブ

ルピレート, フェニソプロモレート, テトラジホンの8種を対象とし, ECD-GC 或いは FTD-GC による一斉分析法を考案したので報告する。

なお, クロルプロピレートは1987年5月30日以降農薬としての登録が失効したが, クロルベンジレートの近接化合物であることから, 分析の対象とした。

実験方法

1. 試薬・材料 1.1 農薬標準品——アミトラズ, ベンゾメート, ジコホール(ケルセン), クロルベンジレート, クロルプロピレート, フェニソプロモレート(全て残留農薬試験用)は和光純薬工業から購入した。クロルフェンソン(CPCBS)は日本曹達から, テトラジホンはアグロ・カネショウから供与されたものを用いた。

上記8種の殺ダニ剤の化学構造式を Fig. 1 に示した。

農薬標準溶液: 上記農薬を酢酸エチルに溶解し, 各々1 mg/ml の濃度に調製してこれを農薬標準原

液とし, GLC の感度に応じて適宜アセトン, *n*-ヘキサン等で希釈し, 農薬標準溶液とした。

1.2 試薬——*n*-ヘキサン, アセトン, 酢酸エチル, ジエチルエーテルは残留農薬試験用を, キシレンはPCB分析用を用いた。

フロリジールPR (Floridin Co.) は和光純薬工業より購入した。

無水硫酸ナトリウム, 塩化ナトリウムは試薬特級品を用いた。

1.3 分析試料——りんご, なし, いちご, いよかん, きゅうり, 緑茶, 玄米を大阪府下の小売店で購入し, 試料に供した。

2. 装置 ガスクロマトグラフ——GC-7 AG (島津製作所製), G 2800 (柳本工業製)。

3. 分析操作法 3.1 試料溶液の調製法——各農産物については, 環境庁告示(昭和48年7月24日)に示された部位を分析した。

A) 果物・野菜: 試料20 gを細切し, アセトン100 mlを加えて2分間ホモジナイズし, 5 Aろ紙でろ過した。残渣に30%含水アセトン100 mlを加え,

Fig. 1. Structure of 8 Acaricides

Chart 1. Method for Analysis

a) Acetone containing 30% water was used for brown rice.

同様の操作をした。

ろ液を合わせ、40℃以下の水浴中でロータリーエバポレーターにて約60 mlまで濃縮し、これを抽出用試料液とした (Chart 1)。

B) 玄米：420 μ mの標準網フルイを通るように粉砕し、その20 gに30%含水アセトン100 mlを加えてホモジナイズし、5 Aろ紙でろ過した。残渣に30%含水アセトン100 mlを加え、A)と同様の操作を繰り返した。

C) 緑茶：試料9 gを100℃の水540 mlで5分間抽出後ろ過し、放冷した。冷却後のろ液100 mlを抽出用試料液とした。

3.2 抽出法——3.1で調製した抽出用試料液に塩化ナトリウム15 gを加え、20%酢酸エチル含有n-ヘキサン100 mlによる抽出を2回行った。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、キシレン3 mlを加え、40℃以下の水浴中でロータリーエバポレーターにて酢酸エチル及びn-ヘキサンを留去し、キシ

レン置換溶液とした。

3.3 精製法——内径 1.5 cm, 長さ 30 cm の農業分析用ガラスカラムにあらかじめ 130°C にて一夜活性化したフロリジル PR 10 g を *n*-ヘキサンにて湿式充填し, 更にあらかじめ 130°C にて一夜活性化した無水硫酸ナトリウム 10 g を重積し, フロリジルカラムを調製した。

3.2 で得たキシレン置換溶液 3 ml の全量をフロリジルカラムに負荷し, *n*-ヘキサン 50 ml でカラムを洗浄した後, 30% 酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 100 ml で殺ダニ剤を溶出した。溶出液を 40°C 以下の水浴中でロータリーエバポレーターにて約 2 ml まで濃縮した後, *n*-ヘキサンにて 3.0 ml に定容し, GLC 用試験液とした。

3.4 定量法——3.3 で得た試験液について, ベンゾメート, ケルセン, クロルフェンソン, クロルベンジレート, クロルプロピレート, フェニソプロモレート, テトラジホンは条件①で, アミトラズは条件②で分析した。

条件①

ガスクロマトグラフ: G 2800.

カラム: CBP 1 0.2 mm i.d.×25 m (膜厚 0.25 μ m).

温度: カラム 235°C, 注入口 270°C, 検出部 270°C.

検出器: ECD.

キャリアガス: N₂ 1.0 kg/cm²,

split 比 10:1,

make up gas N₂ 0.85 kg/cm².

注入量: 2 μ l.

条件②

ガスクロマトグラフ: GC-7 AG.

カラム: 5% Silicone OV-17 on Chromosorb W·AW DMCS 80-100 mesh, ガラスカラム 3 mm i.d.×2 m.

温度: カラム 280°C, 注入口 300°C.

検出器: FTD,

H₂ 0.9 kg/cm², air 0.7 kg/cm².

キャリアガス: N₂ 40 ml/min.

注入量: 5 μ l.

結果及び考察

1. GLC 条件の検討

ECD-GC (条件①) あるいは FTD-GC (条件②) で分析した殺ダニ剤標準液のガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。アミトラズは条件①では検出されなかったの、条件②で分析した。ベンゾメートは

条件②で分析すると感度が非常に低く, 条件①で分析することにした。本条件ではクロルベンジレートとクロルプロピレートの分離が完全ではなかったが, 実際の試料に適用した場合 8 種殺ダニ剤の定量が可能であった。この二者は, カラム長を長くする等により分離が完全になると考えられる。

農業標準溶液を用いて 8 種殺ダニ剤の検量線を作製したところ, 溶液濃度としてアミトラズは 0.1-10.0 μ g/ml, ベンゾメートは 0.5-10.0 μ g/ml, ケルセンは 0.05-3.0 μ g/ml, クロルフェンソン及びテトラジホンは 0.01-0.25 μ g/ml, クロルベンジレート及びクロルプロピレートは 0.2-5.0 μ g/ml, フェニソプロモレートは 0.05-1.0 μ g/ml

Condition ①

Condition ②

Fig. 2. Gas Chromatogram of 8 Acaricides (Standard Solution)

Condition ①

Apparatus: G2800.

Column: CBP1 0.2mm i.d.×25m, film thickness 0.25 μ m.

Temperature: column 235 °C, injector 270 °C, detector 270 °C.

Detector: ECD.

Carrier gas: N₂ 1.0 kg/cm², split ratio 10:1.

Injection volume: 2 μ l.

Condition ②

Apparatus: GC-7AG.

Column: 5% Silicone OV-17 on Chromosorb W·AW DMCS 80-100 mesh glass column, 3 mm i.d.×2 m.

Temperature: column 280 °C, injector 300 °C.

Detector: FTD.

Carrier gas: N₂ 40 ml/min.

Injection volume: 5 μ l.

TABLE I. Detection Limit of 8 Acaricides

Acaricides	Column	Detector	Detection Limit ($\mu\text{g/ml}$)
Amitraz	OV-17	FTD	0.1
Benzomate	CBP1	ECD	0.5
Dicofol	CBP1	ECD	0.05
Chlorfenson	CBP1	ECD	0.01
Chlorobenzilate	CBP1	ECD	0.2
Chloropropylate	CBP1	ECD	0.2
Phenisobromolate	CBP1	ECD	0.05
Tetradifon	CBP1	ECD	0.01

TABLE IV. Extraction Efficiency of 8 Acaricides

Acaricides	Recovery (%)									
	<i>n</i> -Hexane : ethyl acetate (v/v)									
	100 : 0	95 : 5	90 : 10	85 : 15	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50	30 : 70	0 : 100
Amitraz	46.0	76.6	93.0	92.6	96.2	93.8	97.4	94.6	92.8	89.8
Benzomate	55.1	77.6	91.0	88.2	92.3	93.3	91.1	89.3	82.5	79.6
Dicofol	77.2	76.5	85.2	87.4	94.3	80.1	53.3	52.7	53.6	36.4
Chlorfenson	66.5	75.1	92.1	89.5	90.7	90.5	92.9	85.0	96.5	90.3
Chlorobenzilate	56.4	76.4	85.9	99.8	92.5	88.0	86.0	86.2	85.5	90.3
Chloropropylate	49.5	64.6	84.2	93.3	93.7	89.7	100.8	94.7	90.0	92.2
Phenisobromolate	49.4	71.6	91.4	88.7	95.3	93.5	96.9	80.1	82.5	91.5
Tetradifon	62.1	83.7	97.4	97.3	94.8	92.3	99.2	92.2	87.7	92.1

Apple was used for the examination of extractant of 8 acaricides. Twenty g of apple was homogenized with 100 ml of acetone and 100 ml of acetone containing 30% water. After concentrated to *ca.* 60 ml, 1 ml of standard solution containing amitraz 500 μg , benzomate 1000 μg , dicofol 150 μg , chlorfenson 12.5 μg , chlorobenzilate 250 μg , chloropropylate 250 μg , phenisobromolate 50 μg and tetradifon 12.5 μg in *n*-hexane, 15 g of NaCl was added. Acaricides were extracted twice with 100 ml of each extractant. Recovery of 8 acaricides was calculated for 100 ml of each extract.

の範囲でそれぞれほぼ直線関係が成立した。

8 種殺ダニ剤の検出限界（農薬標準溶液の濃度として）を Table I に示した。

2. フロリジルカラムによる精製法

カラムの種類としては、フロリジルカラムとシリカゲルカラムの 2 者が使用可能であった。しかし、実際の分析においては、シリカゲルカラムに比べて再現性が良くまた試料の精製度が高いフロリジルカラムを用いた。

カラムの溶出剤として、*n*-ヘキサン-ジエチルエーテル混合液と *n*-ヘキサン-酢酸エチル混合液の両者を比較し、以下の結果を得た。

n-ヘキサン-ジエチルエーテル混合液（Table II）では、クロルフェンソン、テトラジホン以外の 5 種（アミトラズ、ジコホール、クロルベンジレート、クロルプロピレート、フェニソプロモレート）は溶出されず、ジエチルエーテルで初めて完全に溶出された。また、ベンゾメートの溶出はジエチルエーテル

でも完全ではなかった。

一方、*n*-ヘキサン-酢酸エチル混合液（Table III）では、酢酸エチルの含有率が高くなるに伴い溶出率が良くなり、30%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンではすべての殺ダニ剤の溶出がほぼ完全であった。

なお、*n*-ヘキサンのみではいずれの殺ダニ剤も溶出されなかった。

したがって、フロリジルカラムによる精製行程では、*n*-ヘキサン 50 ml でフロリジルカラムを洗浄した後、8 種殺ダニ剤を 30%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサン 100 ml で溶出することとした。

4. 抽出溶媒の検討

りんごを用い、試料液からの抽出溶媒について検討した（Table IV）。

抽出溶媒に *n*-ヘキサンを用いた場合には、すべての殺ダニ剤の抽出率は低かった。酢酸エチルの濃度が高いほど各殺ダニ剤の抽出率は高かったが、20%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンで全体の抽出率が最も

TABLE II. Elution Pattern of 8 Acaricides Using Florisil Column by *n*-Hexane - Diethylether System

<i>n</i> -Hexane : diethylether (v/v)		Recovery (%)							
		Amitraz	Benzomate	Dicofol	Chlorfenson	Chlorobenzilate	Chloropropylate	Phenisobromolate	Tetradifon
100 :	0 ①	0	0	0	0	0	0	0	0
		(0) ^{a)}	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
100 :	0 ②	0	0	0	0	0	0	0	0
		(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
95 :	5	0	0	56.4	1.3	0	0	1.1	2.5
		(0)	(0)	(56.4)	(1.3)	(0)	(0)	(1.1)	(2.5)
90 :	10	0	0	7.9	0.5	0	1.7	0	0.5
		(0)	(0)	(63.3)	(1.8)	(0)	(1.7)	(1.1)	(3.0)
85 :	15	0	0	21.3	81.0	0	3.1	0.7	36.0
		(0)	(0)	(84.6)	(82.8)	(0)	(4.8)	(1.8)	(39.0)
80 :	20	0	0	0.6	13.3	0	0	0	48.7
		(0)	(0)	(85.2)	(96.1)	(0)	(4.8)	(1.8)	(87.7)
70 :	30	0	0	0.3	1.0	0	0	0.3	4.1
		(0)	(0)	(85.5)	(97.1)	(0)	(4.8)	(2.1)	(91.8)
60 :	40	0	0	3.1	2.7	6.0	4.8	7.7	2.5
		(0)	(0)	(88.6)	(99.8)	(6.0)	(9.6)	(9.8)	(94.3)
0 :	100	98.2	47.8	10.7	0.1	80.4	89.3	86.1	0.8
		(98.2)	(47.8)	(99.3)	(99.9)	(86.4)	(98.9)	(95.9)	(95.1)

Florisil column was prepared with Florisil PR 10 g following by anhydrous Na₂SO₄ suspending in *n*-hexane. One ml of standard solution containing amitraz 500 µg, benzomate 500 µg, dicofol 500 µg, chlorfenson 250 µg, chlorobenzilate 500 µg, chloropropylate 500 µg, phenisobromolate 250 µg and tetradifon 250 µg in xylene was added to Florisil column. The column was eluted by 50 ml of the mixture of *n*-hexane and diethylether continuously. Recovery of 8 acaricides was calculated for 50 ml of eluate.

a) Value in parenthesis is the accumulative percentage of each acaricide.

TABLE III. Elution Pattern of 8 Acaricides Using Florisil Column by *n*-Hexane – Ethyl Acetate System

<i>n</i> -Hexane : ethyl acetate (v/v)		Recovery (%)							
		Amitraz	Benzomate	Dicofol	Chlorfenson	Chlorobenzilate	Chloropropylate	Phenisobromolate	Tetradifon
100 :	0 ①	0 (0) ^{a)}	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
100 :	0 ②	0	0	0	0	0	0	0	0
95 :	5	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
		49.5	0	95.9	99.1	0	4.9	0	90.3
		(49.5)	(0)	(95.9)	(99.1)	(0)	(4.9)	(0)	(90.3)
90 :	10	29.9	0	0	1.0	72.0	87.6	89.6	1.0
		(79.4)	(0)	(95.9)	(100.1)	(72.0)	(92.5)	(89.6)	(91.3)
85 :	15	1.4	100.0	0	0	15.1	8.0	7.1	2.3
		(80.8)	(100.0)	(95.9)	(100.1)	(87.1)	(100.5)	(96.7)	(93.6)
80 :	20	0	0	0.5	0.2	2.7	0.8	2.0	0.5
		(80.8)	(100.0)	(96.4)	(100.3)	(89.8)	(101.3)	(98.7)	(94.1)
70 :	30	0	0	0	0.1	0	0	0.9	0
		(80.8)	(100.0)	(96.4)	(100.4)	(89.8)	(101.3)	(99.6)	(94.1)
60 :	40	0	0	0	0	0	0	0.5	0
		(80.8)	(100.0)	(96.4)	(100.4)	(89.8)	(101.3)	(100.1)	(94.1)
0 :	100	0	0	0	0	0	0	0.5	0
		(80.8)	(100.0)	(96.4)	(100.4)	(89.8)	(101.3)	(100.1)	(94.1)

Florisil column was prepared with Florisil PR 10 g following by anhydrous Na₂SO₄ suspending in *n*-hexane. One ml of standard solution containing amitraz 500 µg, benzomate 500 µg, dicofol 500 µg, chlorfenson 250 µg, chlorobenzilate 500 µg, chloropropylate 500 µg, phenisobromolate 250 µg and tetradifon 250 µg in xylene was added to Florisil column. The column was eluted by 50 ml of the mixture of *n*-hexane and ethyl acetate continuously. Recovery of 8 acaricides was calculated for 50 ml of eluate.

a) Value in parenthesis is the accumulative percentage of each acaricide.

TABLE V. Recoveries of 8 Acaricides in 7 Kinds of Agricultural Products

Sample	Recovery (%)							
	Amitraz 0.5 ppm	Benzomate 0.5 ppm	Dicofol 0.5 ppm	Chlorfenson 0.25 ppm	Chlorobenzilate 0.5 ppm	Chloropropylate 0.5 ppm	Phenisobromolate 0.25 ppm	Tetradifon 0.25 ppm
Apple	82.0±8.2	74.6±2.4	86.9±9.1	85.0±7.2	72.4±7.4	75.6±7.2	77.6±3.7	84.3±3.3
Japanese pear	82.0±8.2	84.4±8.4	90.0±1.8	87.1±9.4	80.4±8.4	66.7±6.3	75.2±7.3	83.7±8.8
Strawberry	75.2±7.5	71.0±1.0	84.5±1.5	90.7±8.2	88.1±8.7	83.3±8.3	87.5±8.9	87.8±2.3
Iyokan	60.4±2.3	63.5±6.9	81.3±7.3	81.8±0.7	75.8±7.7	74.3±7.5	77.1±7.3	82.4±4.9
Cucumber	80.2±7.6	82.3±7.9	80.3±7.7	92.0±8.7	77.3±6.9	86.4±8.7	80.3±1.5	90.8±8.9
Green tea ^{a)}	83.8±9.0	63.0±1.9	80.1±7.0	99.9±7.3	95.1±9.0	91.7±9.4	88.5±8.6	92.4±4.3
Brown rice	79.0±0.6	60.0±8.2 ^{b)}	86.4±4.1	86.3±0.2	85.4±4.4	85.0±7.7	95.1±6.8	92.9±3.5

Data are represented as mean±S.D. for 3 trials.

^{a)} Amounts of added standard to green tea leaves were as follows: Amitraz 5 ppm, benzomate 5 ppm, dicofol 5 ppm, chlorfenson 2.5 ppm, chlorobenzilate 5 ppm, chloropropylate 5 ppm, phenisobromolate 2.5 ppm, tetradifon 5 ppm.

^{b)} An interfering peak was observed near benzomate.

TABLE VI. Contents of 8 Acaricides in 7 Kinds of Agricultural Products

Sample	Content of acaricides (ppm)							
	Amitraz	Benzomate	Dicofol	Chlorfenson	Chlorobenzilate	Chloropropylate	Phenisobromolate	Tetradifon
Apple A	ND ^{a)}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Apple B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Apple C	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.002
Apple D	ND	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	ND
Japanese pear A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Japanese pear B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Strawberry A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.002
Strawberry B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Iyokan A	ND	ND	ND	0.002	ND	ND	ND	ND
Iyokan B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cucumber A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cucumber B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Green tea A	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Green tea B	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Brown rice	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

^{a)} ND : not detected.

高かった。

したがって、調製した試料からの殺ダニ剤の抽出剤としては20%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンが最適であると考えられた。

5. 8種殺ダニ剤の各種農作物での添加回収実験

7種の作物についての8種の殺ダニ剤の添加回収率をTable Vに示した。

緑茶では、20%酢酸エチル含有 *n*-ヘキサンでの抽出の際に乳化したので、遠心分離して上層と下層を分離する必要があった。

各種農作物での8種の殺ダニ剤の添加回収率は60.0–99.9%とほぼ良好であった。

6. 各種農作物での8種殺ダニ剤の残留量

7種の作物についての殺ダニ剤の残留量をTable VIに示した。

クロルフェンソンはりんごD、いよかんAから0.002 ppm、テトラジホンはりんごC、いちごAから0.002 ppm検出されたが、アミトラズ、ベンゾメート、ジコホール、クロルベンジレート、クロルプロピレート、フェニソプロモレートは検出されなかった。

りんごAでのガスクロマトグラムを一例としてFig. 3に示した。

玄米では、ベンゾメートの近傍に妨害ピークが認められた。しかし、他の7種の殺ダニ剤については、定量を妨害するピークはいずれの作物についても認められなかった。また、玄米では保持時間1時間以降に長時間たわたる妨害ピークの存在が認められたが、他の6種の作物についてはほぼ30分以内に分析を終了することができた。

8種殺ダニ剤の濃縮方法について、ロータリーエバポレーターによる方法とクデルナ・ダニッシュ濃縮装置による方法を比較したが、いずれも回収率に差は認められなかった。そこで、操作時間を短縮するため、有機溶媒の濃縮にはロータリーエバポレーターを使用した。

本法では、抽出剤やカラムからの溶出剤として *n*-ヘキサン-酢酸エチル混合液を用いた。その利点は、殺ダニ剤の抽出効率が高いこと以外に、①クロロホルムやベンゼンに比べて毒性が低い、②従来の方法でよく用いられる *n*-ヘキサン-ジエチルエーテル混合液に比べて気化しにくいいため、カラムに気泡を生じたり夏期に揮発することが少なく扱いが容易である、の2点が考えられる。

なお、ジコホール、クロルフェンソン、テトラジホンは、フロリジルカラムから5%酢酸エチル含有

Condition ①

Condition ②

Fig. 3. Gas Chromatogram of Apple A

Condition ①

Apparatus: G2800.

Column: CBP1 0.2 mm i.d.×25 m, film thickness 0.25 μm.

Temperature: column 235 °C, injector 270 °C, detector 270 °C.

Detector: ECD.

Carrier gas: N₂ 1.0 kg/cm², split ratio 10:1.

Injection volume: 2 μl.

Condition ②

Apparatus: GC-7AG.

Column: 5% Silicone OV-17 on Chromosorb W·AW DMCS 80–100 mesh glass column, 3 mm i.d.×2 m.

Temperature: column 280 °C, injector 300 °C.

Detector: FTD.

Carrier gas: N₂ 40 ml/min.

Injection volume: 5 μl.

None of acaricides was detected in Apple A.

n-ヘキサンではほとんどが溶出されてしまう (Table II)ため、カラムに負荷する前に抽出液に含まれる酢酸エチルを除去する必要があった。また、試料溶液を濃縮する際にその容積が2 ml以下になると回収率が低下する傾向があった。そこで、*n*-ヘキサン-酢酸エチル混合液の全量を高沸点で極性の低いキシレン3 mlに置換することにより、乾固等による回収率の低下を防ぐとともに、試料調製法からの抽出溶媒、フロリジルカラムからの溶出剤とともに *n*-ヘキサン-酢酸エチル混合液に統一することができた。

本法により、7種の農作物を用いて8種の殺ダニ剤を分析した結果、定量を妨害する夾雑ピークがほとんどなく、玄米を除けばGLC分析に要する時間も30分以内であった。また、8種殺ダニ剤の添加回収実験を行ったところ、良好な回収率を得た(Table V)。

以上のことより、本法は、実際の果物・野菜類中の8種殺ダニ剤の分析に応用できることが示された。

総 括

1. ベンゾメート、ジコホール、クロルフェンソン、クロルベンジレート、クロルプロピレート、フェニソプロモレート、テトラジホンはキャピラリーカラムCBP1を用いたECD-GLCで、アミトラスはFTD-GLCで分析することにより8種の殺ダニ剤の

分離定量が可能であった。検出限界は0.01—0.5 $\mu\text{g/ml}$ (最終試料溶液の濃度として) であった。

2. キシレン置換を行うことによって、乾固等による回収率の低下を防ぎ、試料調製液からの抽出剤、フロリジルカラムからの溶出剤とともに *n*-ヘキサン-酢酸エチル系に統一することができた。

3. 本法を用いて、りんご、なし、いちご、いよかん、きゅうり、緑茶、玄米中の8種の殺ダニ剤を分析した結果、検出された殺ダニ剤は0.01 ppm以下であった。また、殺ダニ剤を0.25—5 ppm添加して添加回収実験を行ったところ、60.0—99.9%の回収率を得た。

本研究は昭和63年度厚生科学研究費により行った。

引 用 文 献

- 1) R.H. Hornish, M.A. Clasby, J.L. Nappier, J.M. Nappier, G.A. Hoffman, *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 1219 (1984).
- 2) L.G. Rice, *J. Chromatogr.*, **317**, 523 (1984).
- 3) J.C. Barbare, F.J. Lopez, F. Fernandez, J. Medina, A. Pastor, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **36**, 211 (1986).
- 4) B.D. Ripley, H.E. Braun, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1084 (1983).
- 5) N.E. Spingarn, D.J. Northington, *J. Chromatogr. Sci.*, **20**, 571 (1982).
- 6) S.M. Walters, *J. Chromatogr.*, **259**, 227 (1983).
- 7) I.K. Nazer, H.A. Masoud, *J. Environ. Sci. Health*, **B21**, 387 (1986).
- 8) H.-J. Stan, D. Mrowetz, *J. Chromatogr.*, **279**, 173 (1983).
- 9) H.-J. Stan, H. Gobel, *J. Chromatogr.*, **314**, 413 (1984).
- 10) G. Formica, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 896 (1984).
- 11) S.M. Prinsloo, P.R. De Beer, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**, 1100 (1985).
- 12) A.M. Rothman, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **69**, 714 (1986).
- 13) 厚生省生活衛生局食品化学課編, “残留農薬分析法 Draft,” 日本食品衛生協会, 東京, 1985, pp. 1—232.