報 文

プログラム昇温気化 (PTV) 注入口およびパルスドスプリットレス注入法を用いたチンゲンサイ中のジスルホトンスルホキシドの分析

(平成 18 年 1 月 11 日受理)

田中康夫^{*1,†} 高橋京子^{*1} 桐ヶ谷忠司^{*1} 細井志郎^{*1}
日高利夫^{*1} 神田 宏^{*1} 中澤裕之^{*2}

Analysis of Disulfoton Sulfoxide in Chingentsuai by Pulsed Splitless Mass Spectrometry Using Programmed Temperature Vaporization (PTV) Inlet

Yasuo TANAKA^{*1,†}, Kyoko TAKAHASHI^{*1}, Tadashi KIRIGAYA^{*1}, Shiro Hosoi^{*1},
Toshio HIDAKA^{*1}, Hiroshi KANDA^{*1} and Hiroyuki NAKAZAWA^{*2}(*¹Yokohama City Institute of Health: 1-2-17, Takigashira, Isogo-ku, Yokohama 235-0012, Japan;*²Hoshi University: 2-4-41, Ebara, Shinagawa-ku, Tokyo 142-0063, Japan;

†Corresponding author)

A peak considered to be due to disulfoton sulfoxide as a metabolite of disulfoton was detected in the analysis of the chingentsuai extraction solution of vegetables by GC-FPD.

In the analysis by GC/MS for identification, though the retention time and the mass spectrum were the same as those of the standard, the spectrum was different from MS library data. It appeared that decomposition of disulfoton sulfoxide occurred at the inlet.

Therefore, we used a programmed temperature vaporization (PTV) inlet in the pulsed splitless mode to achieve a low inlet temperature and high injection pressure. As a result, the expected mass spectrum of disulfoton sulfoxide was obtained. Under this condition, the peak obtained from chingentsuai was identified as disulfoton sulfoxide. Disulfoton sulfoxide was detected from 2 of 25 chingentsuai samples, at concentrations of 0.66 $\mu\text{g/g}$ and 0.14 $\mu\text{g/g}$.

Key words: ジスルホトン代謝物 disulfoton metabolites; チンゲンサイ chingentsuai; ジスルホトンスルホキシド disulfoton sulfoxide; プログラム昇温気化 (PTV) 注入口 programmed temperature vaporization (PTV) inlet; パルスドスプリットレス (PSL) pulsed splitless; ガスクロマトグラフ/質量分析計 GC/MS

緒 言

前報¹⁾で農作物からジスルホトン ($\text{P}=\text{S}\cdot\text{S}$) の最終代謝物ジスルホトンスルホン ($\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$) およびジメトンチオールスルホン ($\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$) が検出されたことを報告した。今回、野菜のチンゲンサイから $\text{P}=\text{S}\cdot\text{S}$ の中間代謝物のジスルホトンスルホキシド ($\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$) と思われるピークが検出された。確認のためガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) で同定を試みたところ、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ の標準溶液および試験溶液の保持時間が同じピークから、同様のマススペクトルが得られた。このスペクトルはデータベースに登録されている $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ のマススペクトルおよび予想される開裂と異なっており、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ が GC の注入口およびカラムなどで分解されたものと考えられた。

そこで、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ 本来のマススペクトルが得られるよ

うにプログラム昇温気化 (PTV) 注入口およびパルスドスプリットレス (PSL) 注入モードを使用し、注入時の熱分解が少なくなるように検討を加えたところ、良好な結果が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料

平成 9 年度から 15 年度に横浜市中央卸売市場、小売店およびスーパーマーケットより当所に搬入されたチンゲンサイ 25 検体。

2. 試薬および標準品

農業標準品: $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$, $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ およびジメトンチオール ($\text{P}=\text{O}\cdot\text{S}$) は林純薬工業(株)製残留農薬試験用、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{S}$ は和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を用いた。

$\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ は $\text{P}=\text{O}\cdot\text{S}$ を $\text{P}=\text{S}\cdot\text{S}$ の試験法^{2)~4)}に準じて操作を行い、 $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ を得た。これを $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ の標準品として用いた。

† 連絡先

*¹ 横浜市衛生研究所: 〒235-0012 横浜市磯子区滝頭 1-2-17*² 星薬科大学: 〒142-0063 東京都品川区荏原 2-4-41

アセトン, ジクロロメタン, *n*-ヘキサン, 無水硫酸ナトリウム, 塩化ナトリウム: 和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を用いた。

各標準溶液: 各標準品をアセトンで 10 $\mu\text{g/mL}$ の濃度に調製し, 用時アセトンで希釈して用いた。

混合標準溶液: $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ および $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ は 1 $\mu\text{g/mL}$, $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ は 2 $\mu\text{g/mL}$ の濃度に調製し, 用時アセトンで希釈して用いた。

水は蒸留水 1.5 L を *n*-ヘキサン 200 mL で洗浄した。10%塩化ナトリウム水溶液は塩化ナトリウム 100 g に水を加えて 1,000 mL にした。

3. 装置

炎光光度検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FPD): Agilent 社製 6890 Series, P モードを用いた。

GC/MS: ガスクロマトグラフは Agilent 社製 6890 Series, 質量分析計は Agilent 社製 5973 を用いた。

データベース: Agilent 社製 NIST98 Library および林純薬工業(株)製農薬 MS ライブラリ '99 を用いた。

4. GC-FPD 測定条件

4.1 カラム: DB-1 (J&W SCIENTIFIC 社製), 内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.1 μm ; カラム温度: 50°C (2 min) $\rightarrow$ 15°C/min $\rightarrow$ 150°C (5 min) $\rightarrow$ 8°C/min $\rightarrow$ 230°C (1 min) $\rightarrow$ 20°C/min $\rightarrow$ 290°C (10 min); 注入口温度: 250°C; 検出器温度: 250°C; 注入口, 注入モードおよび注入量: スプリット/スプリットレス, スプリットレス, 2 μL

4.2 注入口および注入口温度: PTV, 50°C (0.2 min) $\rightarrow$ 500°C/min $\rightarrow$ 250°C (20 min); 注入モードおよびパルス圧: PSL, 65 psi (2 min); その他の条件は 4.1 と同じ。

5. GC/MS 測定条件

5.1 セパレータ温度: 280°C; イオン源温度: 230°C; イオン化電圧: 70 eV; イオン化モード: EI; 測定モード: SCAN; スキャン範囲: m/z 50~500; スキャンス

ピード: 1.2 scans/sec; その他の条件は 4.1 と同じ。

5.2 カラム, カラム温度, 注入口温度, 注入口, 注入モードおよび注入量は 4.2, 他の条件は 5.1 と同一条件。

6. 試験溶液の調製

ミキサーで細切均一化した試料 20 g にアセトン 50 mL を加えて 15 分間振とう抽出し, 一夜放置した後, 綿せろろ過した。残さにアセトン 50 mL を加えて 15 分間振とう抽出した後ろ過した。ろ液を合わせて大部分のアセトンを減圧留去した。残留物をあらかじめ 10%塩化ナトリウム溶液 100 mL を入れた 300 mL 分液漏斗にジクロロメタン 50 mL で洗い込んだ。分液漏斗を 10 分間振とう抽出し, ジクロロメタン層を分取した。さらにジクロロメタン 50 mL を加えて同様の操作を行い, ジクロロメタン層を合わせ, 無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した。これを 200 mL ナス型フラスコに移し, 約 2 mL まで減圧濃縮して 10 mL の試験管に移した。ナス型フラスコの残留物を 8 mL のジクロロメタンで洗い, 先の試験管に合わせ, 窒素気流下で乾固して, 残留物をアセトン 2 mL に溶解し試験溶液とした。

7. 定性および定量

試験溶液を 4.1 および 4.2 の条件で GC-FPD に注入し, 得られたピークの保持時間およびピーク面積により, $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$, $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ および $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ の定性と定量を行った。また, 確認は 5.2 の条件で GC/MS-SCAN で行った。

結果および考察

1. 測定条件 4.1 および 5.1 によるチンゲンサイ試験溶液中の $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ の確認

チンゲンサイ試験溶液および混合標準溶液を 4.1 および 5.1 条件で測定した結果, 混合標準溶液 (a) のクロマトグラム上のピーク 1 とチンゲンサイ試験溶液 (b) のクロマトグラム上のピーク A の保持時間 (Fig. 1) およびマススペ

Fig. 1. Gas chromatograms of (a) disulfoton metabolite standards and (b) chingentsuai extract by GC-FPD using split/splitless inlet in the splitless mode

- 1: Disulfoton sulfoxide ($\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$)
- 2: Dimetonthiol sulfone ($\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$)
- 3: Disulfoton sulfone ($\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$)

Fig. 2. Mass spectra of (a) disulfoton sulfoxide standard and (b) peak A of chingentsuai extract using split/splitless inlet in the splitless mode

クトル (Fig. 2) が一致した。しかし、データベースのマススペクトルおよび考えられる開裂 (Fig. 3) は m/z 213, 185, 157, 153, 125 および 97 であり, m/z 212, 184, 157, 153, 125, および 97 のフラグメントイオンは $P=S \cdot SO$ が GC の注入口で熱分解をしたものを測定している可能性を示した。すなわち, 前報^{1), 5)}などの $P=S \cdot S$ および $P=S \cdot S$ 代謝物標準のガスクロマトグラム上の $P=S \cdot SO$ ピークは注入口で $P=S \cdot SO$ が熱分解されたピークと推測された。

2. 測定条件 4.2 および 5.2 の条件の検討

$P=S \cdot SO$ の注入口での分解をできるだけ少なくするため, PTV 注入口の初期温度を低く抑え, 指定時間後に一気に昇温し(①), PSL モードを用いて注入時に注入口圧力を上げ, 指定した時間後に通常の圧力に戻す(②)こととした。これらの操作を行う理由としては, ①の操作で試料の熱分解を少なくし^{6), *3)}, ②の圧力パルスによって, 試料が注入口から高速でカラムに送られるようにする^{6), *4)}ためである。

そこで, ①の温度および②の圧力について分析条件を検討した。なお, PTV に使用する注入口ライナーにはガラスウールなど充填物質のない, 標準物質などが熱分解にくいマルチバッフル型を用いた。

まず, PTV の初期温度条件について検討を行った。4.2 の PTV 注入温度条件の, 初期温度について, 50℃から 10℃ごとに 150℃(0.1 min) まで変化させて(その他の昇温条件は一定として) 分析を行った。また, パルス圧力は 50 psi として $P=S \cdot SO$ 標準溶液 1 $\mu\text{g/mL}$ を測定した。その結果, $P=S \cdot SO$ のピーク高さは 50℃が一番良好で, 次いで 60℃が良好であった。一方, 分解物のピークは 50℃が一番抑えられた。さらに, 初期温度が 100℃を超

Fig. 3. Proposed fragmentations of disulfoton sulfoxide

えると分解物のピークが増加し始め 150℃で 50℃の約 2 倍のピーク高さとなった。また, 50℃以下では冷却装置が必要となるため検討を行うことができなかった。このことにより, 初期温度条件は $P=S \cdot SO$ のピークが最も大きく, かつ, 分解物のピークが最も小さかった 50℃を用いることにした。

次に PSL モードのパルス圧力の条件について検討を行った。5.2 の PTV 注入温度条件のうち, PSL モードの圧力条件を 25, 35, 45, 55, 65 および 75 psi (3 min) と変化させて, $P=S \cdot SO$ 標準溶液 1 $\mu\text{g/mL}$ を測定した。その結果, 25 psi で $P=S \cdot SO$ のピーク高さが最も小さくなり, 分解物のピークが最大となった。25 psi 以上では, 圧力条件が高くなるにつれてピーク高さが大きくなり 65 psi では $P=S \cdot SO$ のピーク高さが最大となり, 25 psi の約 2 倍であった。また, 分解物のピークは逆に約 3/5 と最小となった。さらに, 75 psi では圧力が上がらずに測定できないことがあった。これらのことから, パルス圧力の条件は 65 psi とした。

次に, PTV 初期温度保持時間について検討を行った。4.2 の条件で PTV 注入口の初期温度 (50℃) 保持時間のみを 0.1 min から 0.5 min まで 0.1 min ずつ増加させて, 他

*3) HP 6890 シリーズガスクロマトグラフ オペレーティング・マニュアル 第 2 巻 注入口, p. 116 (1998).

*4) HP 6890 シリーズガスクロマトグラフ オペレーティング・マニュアル 第 2 巻 注入口, p. 30 および 128 (1998).

Fig. 4. Gas chromatograms of (a) disulfoton metabolite standards and (b) chingentsuai extract by GC-FPD using PTV inlet in the pulsed splitless mode (65 psi)

1: Disulfoton sulfoxide, 2: Dimetonthiol sulfone, 3: Disulfoton sulfone

Fig. 5. Mass spectra of (a) disulfoton sulfoxide and (b) peak T of chingentsuai extract using PTV inlet in the pulsed splitless mode (65 psi)

の条件は変化させずに検討を行った。また、パルス圧力を 65 psi とし、 $P=S\cdot SO$ 試験溶液 $1\ \mu\text{g/mL}$ を測定した。その結果、 $0.1\sim 0.5\ \text{min}$ の間で $P=S\cdot SO$ のピーク高さおよび分解物のピーク高さにほとんど差は認められなかった。

これらの検討で PTV 注入口の初期温度を 50°C にすることにより $P=S\cdot SO$ の分解が抑えられ、パルス圧力を 65 psi と高く設定することで $P=S\cdot SO$ がカラムにより速く到達できるので、分解が少なく抑えられることがわかった。

3. 測定条件 4.2 および 5.2 によるチンゲンサイ試験溶液中の $P=S\cdot SO$ の確認試験

実験方法 6. で調製したチンゲンサイ試験溶液および $P=S\cdot SO$ の標準溶液について、GC 注入口で熱分解がおさえられた 4.2 および 5.2 条件で測定を行った結果を Fig. 4 および 5 に示した。混合標準溶液 (a) のクロマトグラム上のピーク 1 とチンゲンサイ試験溶液 (b) のクロマトグラム上のピーク T の保持時間 (Fig. 4) および両者ピークの

マススペクトル (Fig. 5) が一致した。また、データベースのマススペクトルおよび Fig. 3 に示した開裂を比較すると、 m/z 213, 185, 157, 153, 125 および 97 のフラグメントイオンがすべて一致していることから、チンゲンサイ試験溶液 (b) のピーク T が $P=S\cdot SO$ であると確認された。一方、クロマトグラム上のピーク B およびピーク C はそれぞれ $P=O\cdot SO_2$ および $P=S\cdot SO_2$ の標準ピーク (ピーク 2, 3) の保持時間およびマススペクトルが一致し、 $P=O\cdot SO_2$ および $P=S\cdot SO_2$ と確認された。さらにピーク D のマススペクトルはデータベースからジメトンチオールスルホキド ($P=O\cdot SO$) と推定されたが、標準品が入手できなかったため、今回は確認には至らなかった。

4. 添加回収試験

$P=S\cdot SO$ および $P=S\cdot S$ 関連代謝物の残留が認められなかった細切均一化したチンゲンサイ 20 g に $P=S\cdot SO$ および $P=S\cdot SO_2$ 標準溶液各 2.0 および $20.0\ \mu\text{g}$ (各 0.1 および $1.0\ \mu\text{g/g}$ 相当量) を添加し、6. の試験溶液の調製に従い、添加回収試験を行った。なお、測定条件は 4.1 お

Table 1. Recoveries of Disulfoton Sulfoxide and Disulfoton Sulfone from Spiked Samples

Sample	Spiked ($\mu\text{g/g}$)	Recovery (%)	
		Disulfoton sulfoxide	Disulfoton sulfone
Chingentsuai	0.1	103.2 $\pm$ 3.1 ¹⁾	115.7 $\pm$ 5.8 ¹⁾
		118.7 $\pm$ 4.7 ²⁾	119.2 $\pm$ 6.6 ²⁾
	1.0	95.8 $\pm$ 2.3 ¹⁾	104.6 $\pm$ 9.1 ¹⁾
		100.6 $\pm$ 3.4 ²⁾	98.9 $\pm$ 2.5 ²⁾

Values are mean $\pm$ S.D. ($n=3$)¹⁾ Split/splitless inlet²⁾ Programmed temperature vaporization (PTV) inlet

よび 4.2 で行った。その結果は Table 1 に示したように、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ の回収率は 4.1 の条件 ($\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ が熱分解したピーク) では約 103 および 96% であり、4.2 条件 ($\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ の熱分解を抑えた $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ ピーク) では約 119 および 101% と、両条件とも結果は良好であった。一方、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ の回収率は 4.1 の条件で約 116 および 105%、4.2 の条件で約 119 および 99% と両条件とも結果は良好であった。なお、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ の回収結果は両条件とも同様であったが、定性および定量は熱分解が少ない本方法を用いるべきであると考え、しかしながら PTV 注入口がそれほど普及していない現在、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ が検出されたときは、スプリット・スプリットレス注入口で熱分解したものを測定して代用することが可能であると思われる。

5. チンゲンサイ中の $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ の残留

$\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$, $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ および $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ 標準溶液を 4.1 および 4.2 の条件で測定し、クロマトグラムのピーク面積より検量線を作成した。 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ および $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ は 0.01~1.0 $\mu\text{g/mL}$, $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ は 0.1~1.0 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性が得られた。なお、試料の検出限界は $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ および $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ で 0.001 $\mu\text{g/g}$, $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ で 0.01

$\mu\text{g/g}$ あった。

これら 4.1 および 4.2 条件の検量線から、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ が検出されたチンゲンサイ 2 検体について定量分析を行った。その結果は Table 2 に示したように、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ が検体 No. 1 から 0.64 および 0.66 $\mu\text{g/g}$, 検体 No. 2 から 0.13 および 0.14 $\mu\text{g/g}$ とほぼ同様な値が検出された。また、 $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ および $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ についても両条件での測定の結果、ほぼ同様な値であった。 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ の値に 1.06 を乗じて $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ に換算した値 (検体 No. 1: 0.68 $\mu\text{g/g}$ および 0.70 $\mu\text{g/g}$, 検体 No. 2: 0.14 $\mu\text{g/g}$ および 0.15 $\mu\text{g/g}$) と $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ の検出値を合計すると、検体 No. 1 は 1.02 $\mu\text{g/g}$ および 1.04 $\mu\text{g/g}$, 検体 No. 2 は 0.62 $\mu\text{g/g}$ および 0.64 $\mu\text{g/g}$ となった。

また、検体 No. 1 および検体 No. 2 の試験溶液をジスルフトンの試験法^{2)~4)} (過マンガン酸酸化法により処理し、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{S}$ および $\text{P}=\text{S}\cdot\text{S}$ 関連代謝物を $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ および $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ に変化させ測定する方法) で分析を行った。その結果、 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ は検体 No. 1 で 1.01 および 1.02 $\mu\text{g/g}$, 検体 No. 2 で 0.63 および 0.63 $\mu\text{g/g}$ の値を示した。これらの結果は $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ の換算値と $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}_2$ 検出値を合計した値とほぼ同様な値が得られたことを示している。

一方、 $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}_2$ は過マンガン酸酸化法による値のほうが高く、結果および考察の 3. で述べたように、ピーク D は $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}$ と推定されたが、これらの結果からも $\text{P}=\text{O}\cdot\text{SO}$ の存在が示唆された。

ま と め

野菜のチンゲンサイから $\text{P}=\text{S}\cdot\text{S}$ の中間代謝物の $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ と思われるピークが検出された。 $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ の確認のために GC/MS で同定を行ったが、GC の注入口で熱分解されたもののマススペクトルであったため、データベースにおける $\text{P}=\text{S}\cdot\text{SO}$ のマススペクトルおよび予想される開

Table 2. Analysis of Disulfoton Metabolites in Chingentsuai

No.	Sample	Concentration ($\mu\text{g/g}$)			
		Disulfoton sulfoxide	Disulfoton sulfone	Total disulfoton sulfone	Dimetonthiol sulfone
1	Chingentsuai	0.64 ^{1, 4)}	0.34 ^{1, 4)}		0.20 ^{1, 4)}
		0.66 ^{2, 4)}	0.34 ^{2, 4)}		0.19 ^{2, 4)}
		0.68 ³⁾	0.34 ^{1, 4)}	1.02 ^{1, 4)}	
		0.70 ³⁾	0.34 ^{2, 4)}	1.04 ^{2, 4)}	
			1.01 ^{1, 5)}	1.01 ^{1, 5)}	0.35 ^{1, 5)}
			1.02 ^{2, 5)}	1.02 ^{2, 5)}	0.35 ^{2, 5)}
2	Chingentsuai	0.13 ^{1, 4)}	0.48 ^{1, 4)}		0.27 ^{1, 4)}
		0.14 ^{2, 4)}	0.49 ^{2, 4)}		0.32 ^{2, 4)}
		0.14 ³⁾	0.48 ^{1, 4)}	0.62 ^{1, 4)}	
		0.15 ³⁾	0.49 ^{2, 4)}	0.64 ^{2, 4)}	
			0.63 ^{1, 5)}	0.63 ^{1, 5)}	0.44 ^{1, 5)}
			0.63 ^{2, 5)}	0.63 ^{2, 5)}	0.48 ^{2, 5)}

¹⁾ The split/splitless inlet²⁾ The programmed temperature vaporization (PTV) inlet³⁾ Converted to disulfoton sulfone equivalent⁴⁾ Before oxidation⁵⁾ After oxidation

裂と異なっていた。

そこで、 $P=S\cdot SO$ の GC の注入口での熱分解をできるだけ少なくするため、PTV 注入口および PSL 注入法を用い、その最適条件について検討した。その結果、PTV の温度条件 50°C (0.2 min) $\rightarrow 500^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 250^{\circ}\text{C}$ (20 min)、圧力パルス 65 psi で $P=S\cdot SO$ の分解は最も低く抑えることができた。これらの条件下でチンゲンサイ試験溶液中の $P=S\cdot SO$ の同定を行った結果、 $P=S\cdot SO$ の標準溶液のピークと保持時間が一致した。さらに、マスペクトルおよび開裂を比較すると、すべてのフラグメントイオンが一致し、 $P=S\cdot SO$ 本来のマスペクトルを得ることができ $P=S\cdot SO$ であると確認された。 $P=S\cdot SO$ はチンゲンサイ 2 検体から検出され、残留濃度は 0.66 および $0.14\ \mu\text{g}/\text{g}$ であった。

文 献

- 1) Tanaka, Y., Sasao, T., Kirigaya, T., Hosoi, S., Kawamura, T., Nakazawa, H., Analysis of disulfoton metabolites in crops with FPD-GC and GC/MS. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **40**, 137-142 (1999).
- 2) Goto, S., Kato, S. "Zanryunouyaku Bunsekihou (Analytical methods of pesticide residues)", Tokyo, Sofutosaiensusha, 1980, p. 85-86.
- 3) Ueji, M., Kobayashi, H., Nakamura, K. "2002 Nen Ban: Zanryunouyaku Bunsekihou (2002 Version: Analytical methods of pesticide residues)", Tokyo, Sofutosaiensusha, 2001, p. 187-188.
- 4) 「今月の農業」編集室編「農薬登録保留ハンドブック—作物・水質残留基準と試験法—」東京、化学工業日報社, 2003, p. 359-360. (ISBN4-87362-405-7)
- 5) Tonogai, Y., Hasegawa, Y., Nakamura, Y., Shibata, T., Tsuji, S., Ito, Y., Kato, S., Analysis of disulfoton and trichlorfon in agricultural products by FPD-GC. Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan), **32**, 328-335 (1991).
- 6) Matthew, S. K. (Hosokawa, S.) "GC Inlets—An Introduction (Gas Chromatograph No Chuunyuukou To Shiryou No Dounyuu)", Tokyo, Yokogawa Analytical Systems Inc., 1990, p. 77-87.