

ポジティブリスト農薬の GC/MS トリプルデータベース分析法の応用 ー複数カラムのデータベース開発と保持指標の利用

新川電機 ㈱ ○中聡子, 東房健一
西川計測 ㈱ 山上仰, 小川義謙, 小野由紀子, 中島晋也
横河アナリティカルシステムズ ㈱ 中村貞夫, 佐久井徳広, 瀧川義澄
北九州市環境科学研究所 門上希和夫, 陣矢大助
神戸市環境保健研究所 伊藤光男, 上田泰人, 小島信彰, 田中敏嗣

【目的】今年5月29日をもって、ポジティブリスト制度が施行され、700を超える農薬等に残留・暫定基準および一律基準が適用される。農薬等に対して、厚生労働省は昨年11月29日に一斉試験法を通知している。この通知一斉試験法では、GC/MS法で保持指標（RI）が示されており、多成分一斉分析における検出・同定にはMSスペクトルに加え、分離における保持時間が有効な手法であることがわかる。我々は、この保持指標が示される以前から、各農薬の保持時間をデータベース化し、検出・同定に利用するトリプルデータベース法を提案してきた。装置やカラムが異なっても保持時間を絶対時間データベース化する手法（RTL）は、実用面で利便性に優れる。今回この利便性を生かし、かつ、通知で示された保持指標を利用できるRTL保持指標（RTL-RI）を検討した。また、農薬分析においては複数のカラムの保持指標を用いて、より精度の高い同定・定量を行う手法も確立している。このことから、RTL-RIをデータベース化し、利便性に優れ、かつ、より精度が高い分析に適用できるデータベースの開発と利用について検討を行った。

【方法】まず、通知一斉分析法に示されているDB-5ms カラムの RI が開示されている成分については、その値を採用し、開示されていないものについては標準溶液を測定して、DB-5ms 版 RTL-RI データベースを作成した。また、本カラムでは溶出が遅いため、検出が難しくなるピレスロイド系農薬等の分離に適した DB-XLB カラムでのデータベース化及び従来より提案してい

た HP-5ms カラムのデータベース化も同時に行った。データベース作成に際しては、農薬の 1ug/ml 溶液を実測し、同時に測定した C7 から C33 の直鎖炭化水素の保持時間と各成分の保持時間との関係から保持指標を算出して、データベースとして再構築した。

次に、厚生省令の通知法に従い、作物試料の前処理を行い農薬無添加試料と最終溶液に 300 成分程度の農薬混合標準溶液を 0.2ug/ml になるように添加した試料を作成し、各カラムの RTL-RI 値の比較を行った。

農薬名	DB-5	5ms	XLB
シクロホス	1243	1255	1267
アリトクロール	1289	1314	1342
シクロベニル	1350	1340	1357
メソホス	1424	1436	1455
メタリホス	1498	1511	1523
⋮	⋮	⋮	⋮
フルハリネート @1	2964	2997	3019
フルハリネート @2	2973	3006	3033
ジフェノナゾール @2	3017	3022	3091
ジフェノナゾール @1	3025	3031	3100
デルタトリン	3056	3073	3117

Table.1 複数カラムにおける RTL-RI 値の比較

【結果】マトリックスが存在する農薬多成分一斉分析において、液相の異なる複数カラムによる確認は極めて有効な一手法であり、かつ、RTL-RI はクロマトグラムが実用上使えるレベルで保持時間が一致し、利便性が高く解析に有効であることが確認できた。このことは、分析技術者の解析を容易にし、人的な検出ミスの防止に有効であると考えられる。今後、より多くの作物に適用し、作物由来の夾雑物との分離状況を調べ、RTL-RI の有用性とデータベースの拡充を行いたいと考えている。