

「食物の安全性管理とクロマトグラフィー」

(第254回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会)

於； 薬業健保会館 講堂

2002年 12月 6日

日本分析化学会
ガスクロマトグラフィー研究懇談会

「ガスクロマトグラフィー生誕50周年記念 特別講演会」

(第254回ガスクロマトグラフィー研究会)

----- 表 彰 者 -----

ガスクロマトグラフィー功績賞

尾島辰彦

(東京化成工業(株))

色摩信義

(元日立製作所, 現在 ジーエルサイエンス(株)応用技術部顧問)

井垣浩侑

(元東レリサーチセンター)

外丸勝彦

(ジーエルサイエンス(株) 常務取締役生産本部長)

吉原 桃八

(元株式会社日立製作所(株) 計測器事業部)

塩見紘一

((株)島津総合分析試験センター 取締役社長)

ガスクロマトグラフィー技術賞

落合伸夫

(アナリティカルシステムズ(株) アプリケーションセンター)

ガスクロマトグラフィー研究賞

有元博三

((株)島津製作所分析計測事業部 京都カスタマーサポートセンター)

日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会

「食物の安全性管理とクロマトグラフィー」

第254回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会 (2002年12月6日)
主催；日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会
於； 薬業健保会館 講堂

目 次

I. プログラム

II. 基調講演

1. 最近の食物安全性をめぐる問題
(国立健康・栄養研究所) 梅垣 敬三 1
2. 食品の安全性に関連する規格基準
(国立医薬品食品衛生研究所) 米谷 民雄13

III. 主題講演

1. 農産物中の残留農薬の分析
(長野県衛生公害研究所) 月岡 忠23
2. 動物性食品中の有機塩素系化合物の分析
(東京都衛生研究所) 堀井 昭三35
3. 食品用器具・容器包装中の残存化学物質の分析
(国立医薬品食品衛生研究所) 河村 葉子47

IV. 技術講演

1. 高分子分析のための冷凍試料粉碎機の開発
(日本分析工業) 六車 進55
2. 迅速・簡便・廉価な試料前処理用「固相抽出素子 “Magic Chemisorber”」の製品化
(フロンティアラボ) 穂坂 明彦61
3. 新規試料導入手法 DTD/DMI (Direct Thermal Desorption / Difficult Matrix Introduction) による農薬成分分析
(GLサイエンス) 武井 義之69
4. マイクロスケール パージ&トラップ (MPT)-GC/MS
(西川計測) 古舘 肇77
5. GC/MS による食品中の残留農薬分析
(島津製作所) 橘和 丘陽85
6. パルス型蛍光光度検出器による残留農薬の高感度分析
(日立サイエンスシステムズ) 河原井 雅子93

V. 受賞講演

- GC用検出器の開発に携わって、 γ -ラジオアイソトープ検出器(RID), 熱イオン化検出器(TID)と表面電離検出器(SID)等による残留農薬の高感度分析
(島津製作所) 有元 博三101

VI. 広告

VII. 会員名簿

プログラム

【司会・進行】 実行委員会 (国立保健医療科学院) 渡辺征夫

【開会挨拶】

10:00 ~ 研究懇談会 会長 (東京都立大学) 保母敏之

【基調講演】

1. 最近の食物安全性をめぐる問題, (国立健康・栄養研究所) 梅垣 敬三
10:05 ~ 11:05 座長; 齊藤 壽
2. 食品の安全性に関連する規格基準, (国立医薬品食品衛生研究所) 米谷 民雄
11:05 ~ 12:05 座長; 保母 敏之

【昼食】 12:00- 13:00

- * ビデオ紹介「GC分析法の紹介」竹田 一郎 (元物質工学工業技術研究所)

【主題講演】

1. 農産物中の残留農薬の分析
(長野県衛生公害研究所) 月岡 忠
13:00 ~ 14:40 座長; 渡辺 征夫
2. 動物性食品中の有機塩素系化合物の分析
(東京都衛生研究所) 堀井 昭三
13:40 ~ 14:20 座長; 水石 和子
3. 食品用器具・容器包装中の残存化学物質の分析, 14:20- 15:00
(国立医薬品食品衛生研究所) 河村 葉子
14:20 ~ 15:00 座長; 代島 茂樹

【コーヒーブレイク】 15:00- 15:20

【展示会】 * 関連メーカーによるカタログ展示を会場の後方で行います。

【技術講演】

1. 高分子分析のための冷凍試料粉碎機の開発, (日本分析工業) 六車 進
15:20 ~ 15:32 座長; 本田 俊哉
2. 迅速・簡便・廉価な試料前処理用「固相抽出素子“Magic Chemisorber”」の製品化,
(フロンティアラボ) 穂坂 明彦
15:32 ~ 15:44 座長; 本田 俊哉
3. 新規試料導入手法 DTD/DMI (Direct Thermal Desorption / Difficult Matrix Introduction)
による農薬成分分析, (GLサイエンス) 武井 義之
15:44 ~ 15:46 座長; 本田 俊哉
4. マイクロスケール パージ&トラップ (MPT)-GC/MS, (西川計測) 古館 肇
15:46 ~ 15:58 座長; 古野 正浩
5. GC/MSによる食品中の残留農薬分析, (島津製作所) 橘和 丘陽
16:58 ~ 16:10 座長; 古野 正浩
6. パルス型炎光光度検出器による残留農薬の高感度分析,
(日立サイエンスシステムズ) 河原井 雅子
16:10 ~ 16:22 座長; 古野 正浩

【表彰式】 16:25 - 16:50 進行; 金子 広之, 前田 恒昭

【受賞講演】

GC用検出器の開発に携わって, --ラジオアイソトープ検出器(RID), 熱イオン化
検出器(TID)と表面電離検出器(SID)等--による残留農薬の高感度分析
(島津製作所) 有元 博三

16:50 - 16:30 座長; 前田 恒昭

【懇親会】 薬業健保会館 中会議室 17:30 ~ 19:00

基調講演

1. 最近の食物安全性をめぐる問題
(国立健康・栄養研究所) 梅垣 敬三
2. 食品の安全性に関連する規格基準
(国立医薬品食品衛生研究所) 米谷 民雄

最近の食物安全性をめぐる問題

— 食物・栄養の観点から —

独立行政法人 国立健康・栄養研究所 梅垣 敬三

1. はじめに

食物は誰でも量的制限なく自由に摂取することから、その安全性を確保することは極めて重要である。最近、食品の偽装表示の問題、無許可食品添加物の使用や残留農薬の問題、ダイエット食品による健康障害の問題などがあり、食物の安全性に対する国民の関心は益々高くなっている。

食物の安全性に影響する因子としては、病原性微生物、化学物質、植物性・動物性自然毒、重金属類などがある。以前、それらの要因が関係した問題は、ある地域、あるいは国内に限られていた。しかし、最近では、例えば国外における食物の問題でも、直ぐに国内における問題となっている。これは昨今の国際化のため、食物がいろいろな地域から輸入されるためである。とりわけ日本の食料自給率は主要先進国の中でも最低水準（カロリーベースで40%）であり、食糧の約60%は外国からの輸入に依存している。そのため、国外における食物の安全性にかかわる問題の影響も受けやすい。

最近では食物の安全性にかかわる新たな問題も生じている。それらは、狂牛病(BSE)や大腸菌O157のような新規の病原体による食物汚染の問題、遺伝子組換え食品、照射食品、内分泌攪乱物質、新たに明らかにされた発がん性物質などである。これらの中には、食物生産・加工技術などの発展とともに生じてきた問題もある。さらに高齢者人口の増加や医療技術の発展とともに、食物汚染物質の影響を受けやすい集団（ハイリスクグループ）も増加し、欧米型の食生活の影響により、摂取する食物の種類・量も変化してきている。このようなことも食物の安全性を考える上で考慮しなければならない。さらに、国民の健康志向の高まりと食物に関わる不確かな情報の氾濫により、いわゆる健康食品等による健康障害の問題も増加してきている。

ここでは、主に、食物・栄養の観点から上記のような食物の安全性に関する問題を紹介する。

2. 日本人の食糧・食生活の状況

食料自給率をカロリーベースで見ると、1965年では73%、1990年では47%、1995年以降はほぼ40から43%のレベルになっている。国内の畜産業における飼料用穀物は全面的に輸入に依存している状態である。食料の輸入相手国は、アメリカ、ならびに中国などのアジア諸国が多い。年次別届け出、輸入数量の推移を表1に示した。

平成12年度の国民栄養調査における食品群別摂取量、栄養素摂取量の結果を表2と表3に示した。1975年以降増加してきた動物性タンパク質や脂質はここ数年頭打ちになっている。肉類の摂取は若い世代で多く、野菜類、魚介類、果実類は高齢になると

最近の食物安全性をめぐる問題

多い。朝食の欠食率や昼食の外食率も高くなっている。朝食の欠食率は、20歳代男性で30.5%、女性でも16.3%、昼食の外食率は20から50歳代では50%以上になっている。

最近の食生活では、各種の調理済み食品、冷凍食品、包装食品の利用が多くなっている。加工食品の消費は近年大幅に増加し、家計の食料費に占める加工食品の割合は65%にまで達している。加工食品の利用は、栄養面のコントロールができにくく、偏った食事になりやすいだけでなく、同じものを継続的に摂取したり、食品添加物の摂取量が多くなる可能性、容器・包装等から溶出する物質の影響を受ける可能性がある。

表1 年次別届け出、輸入数量の推移

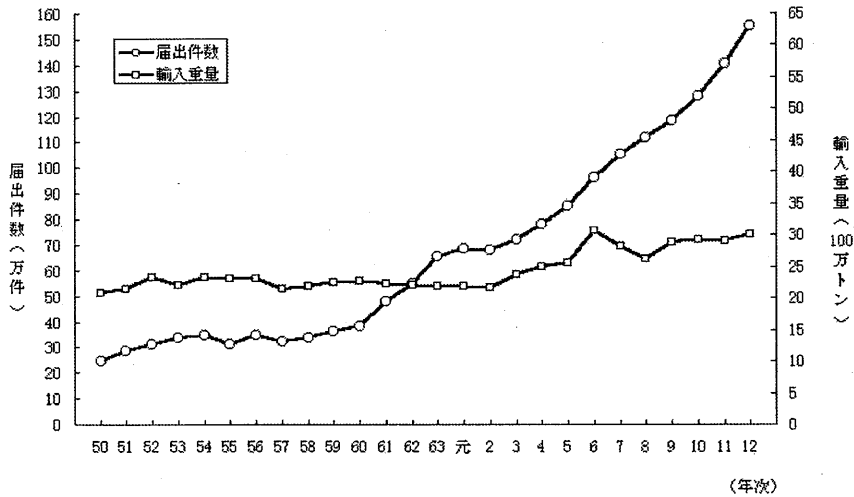


表2 年齢階級別 食品群別摂取量(1人1日当たりのg数)

	総数	1-6歳	7-14歳	15-19歳	20-29歳	30-39歳	40-49歳	50-59歳	60-69歳	70歳以上
穀類	256.8	154.4	243.6	279.4	270.8	273.5	274.7	267.3	261.2	237.4
米類	160.4	86.0	127.9	177.5	166.0	167.1	172.5	169.6	171.7	163.3
小麦類	94.3	64.1	113.0	98.4	102.7	104.2	99.9	96.5	88.1	72.6
種実類	1.9	2.4	1.3	1.0	1.1	1.4	1.5	2.2	2.8	2.8
いも類	64.7	51.2	80.1	64.9	55.8	58.5	61.2	66.9	67.4	70.8
砂糖類	9.3	6.3	7.9	8.5	8.1	8.6	9.9	11.0	10.0	10.3
菓子類	22.2	34.2	32.5	27.9	20.4	19.6	18.4	19.7	19.6	20.5
油脂類	16.4	11.6	17.9	20.8	20.0	19.4	18.4	16.8	13.1	10.4
豆類	70.2	40.5	63.0	55.6	53.2	60.6	70.3	81.4	89.1	85.4
果実類	117.4	91.9	104.3	96.3	75.0	76.5	95.2	143.6	168.2	160.0

最近の食物安全性をめぐる問題

緑黄色野菜	95.9	56.9	76.3	86.2	84.8	88.9	93.8	111.8	119.9	105.7
その他の野菜	180.1	87.2	151.6	152.4	162.6	177.4	183.5	210.5	213.5	196.2
きのこ類	14.1	5.5	8.3	12.1	12.4	14.3	13.5	19.5	18.3	14.1
海草類	5.5	2.6	3.5	4.2	4.5	4.2	5.1	6.9	8.2	7.2
調味嗜好飲料	182.3	78.7	84.1	127.2	197.4	244.1	237.6	242.3	195.6	107.9
魚介類	92.0	40.2	62.2	75.2	73.6	82.2	103.8	119.3	112.3	102.6
肉類	78.2	51.7	87.4	117.9	101.8	96.7	81.6	74.3	60.3	47.0
卵類	39.7	30.6	40.4	52.4	41.4	43.2	42.8	40.0	37.1	31.7
乳類	127.6	181.0	309.2	173.2	95.6	91.4	86.0	98.0	107.3	110.6
その他の食品	5.4	5.1	5.9	6.6	7.0	6.8	5.8	4.4	3.8	4.1

表3 年齢別栄養素等摂取量

	総数	1-6歳	7-14歳	15-19歳	20-29歳	30-39歳	40-49歳	50-59歳	60-69歳	70歳以上
調査人数(総数)	12271	704	1183	708	1368	1475	1644	1963	1682	1544
栄養素等摂取量										
エネルギー kcal	1948	1378	1952	2134	1977	2017	2035	2059	1978	1760
たんぱく質 g	77.7	52.2	75.8	83.2	76.2	78.6	80.5	84.6	81.3	72.9
脂質 g	57.4	45.1	66.2	71.4	62.6	62.1	59.8	57.8	51.3	44.6
炭水化物 g	266	189	259	284	265	268	273	280	280	259
カルシウム mg	547	511	656	544	461	479	503	577	604	573
鉄 mg	11.3	7.2	10.3	11.3	10.6	11.0	11.6	12.7	12.6	11.6
食塩 g	12.3	7.1	10.8	11.8	11.6	12.1	12.9	14.0	13.6	13.0
ビタミンA IU	2654	1861	2486	2475	2488	2554	2659	3031	2884	2731
ビタミンB1 mg	1.17	0.80	1.21	1.29	1.17	1.23	1.18	1.23	1.21	1.10
ビタミンB2 mg	1.40	1.18	1.54	1.53	1.32	1.34	1.37	1.48	1.46	1.30
ビタミンC mg	128	83	117	125	114	108	117	148	159	146
脂肪エネルギー比 %	26.3	28.9	30.2	29.9	28.3	27.6	26.3	25.0	23.2	22.5
動物性たんぱく質比 %	53.7	56.1	56.1	57.6	54.6	53.8	53.5	53.7	51.3	50.5
平均充足率%										
エネルギー kcal	105	95	92	100	97	103	105	115	113	119
たんぱく質 g	127	119	108	121	121	126	130	142	136	123
カルシウム mg	88	99	92	76	69	78	84	96	101	96
鉄 mg	105	91	96	97	94	96	105	114	115	116
ビタミンA IU	146	180	157	130	129	133	140	160	152	145
ビタミンB1 mg	126	136	130	124	122	129	126	131	127	120
ビタミンB2 mg	130	157	147	132	119	122	126	136	133	120
ビタミンC mg	136	166	163	133	113	107	117	148	159	146

3. 生体側の要因の変化（ハイリスクグループの増加など）

人口の高齢化により、2000年では65歳以上が全体人口の17.2%を占めている。この人口の高齢化は2007年では20.7%になると推定される。また、医療の進歩により移植を受けた人や免疫抑制剤の服用者、HIV感染者が増加し、それらの人達は食事性の疾病を起こしやすいと考えられる。例えば、主にCD4リンパ球数が極端に低いHIV感染患者では、クリプトスポリジウムにより、激しく持続する水様性下痢を起こすことが知られている。さらに、食物アレルギーを起こす人も増加している（表4）。特定のアレルギー体質をもつヒトでは、血圧低下、呼吸困難、意識障害など、アレルギーを起こす物質の摂取により重篤な健康危害を発症する。アレルゲンとしては、小麦、そば、卵、乳、落花生などがある。

表4 食物アレルギーの実態調査結果（平成9年度）

	対象人数	アレルギーを認めた割合(%)
3歳	3,036	8.6
小学1年生	4,557	7.4
小学5年生	4,775	6.2
中学2年生	4,234	6.3
成人	3,132	9.3

3歳、小学1・5年生、中学2年生、成人を対象とした「食物アレルギーの予防等に関する研究」研究班の調査より

運動不足や食物の過剰摂取は肥満につながる。国民栄養調査の結果では、男性30から60歳代では約3割が肥満（body mass index, BMIが25以上）、女性でも60歳代で約3割が肥満者になっている。一方、20から30歳代の女性ではやせ（BMIが18.5未満）が多くなってきている。脂溶性の環境化学物質の代謝・蓄積・排泄には、体内の脂肪量が大きく影響すると考えられ、肥満・やせと脂溶性環境化学物質の生体影響の関連が注目される。

4. 種々の食物安全性に関する問題

1) 食中毒等の問題

食物の安全性を考えたとき、細菌等が関連した食中毒はより重要である。図1に示したように、最近の食中毒の病因物質は、腸炎ビブリオ、サルモネラ属菌、カンピロバクター、その他の病原性大腸菌などによるものが約80%であり、サルモネラ属菌、腸炎ビブリオ、カンピロバクターが原因となる食中毒事件が急増している。

最近の食物安全性をめぐる問題

1982年頃に見つかった病原性大腸菌 0157 は、大規模な集団食中毒の原因になっている。乳児や高齢者が感染したときは、溶血性尿毒症が合併症として起こり、生命の危険を伴うことがある。

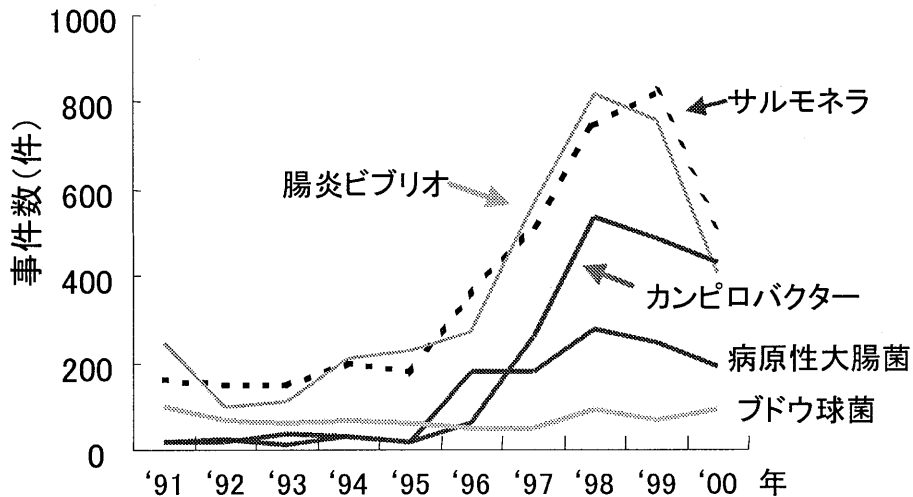


図1 食中毒菌による食中毒の事件数の年次推移

2) 輸入野菜等の問題

最近の食品の安全性をめぐる問題としては、特に輸入食品の問題が大きく、表5に示したように残留基準を超えた農薬を含む野菜に関する事例が多い。新規な問題としては、アメリカから輸入された安全性未審査の遺伝子組換えパパイヤの例がある。

3) 放射能汚染された食品の問題

チェルノブイリ原子力発電所の事故に関係した食品の放射能汚染は1987年から問題になっている。放射能汚染に関する基準値はセシウム134と137の濃度が食品1kgあたり370 Bqを越えないことになっている。これまで基準値を超えて放射能が検出された食品としては、生産国がヨーロッパであるナッツ、月桂樹、セージ葉、ハーブ茶、キノコ、ドライハーブ（西洋オトギリソウ）、乾燥ぜんまいなど、検出された放射能濃度は379 Bq～2000 Bqである。最近でもイタリア産乾燥ポルチャーニ（ヤマドリダケ）やフランス産キノコから基準を上回る放射能を検出した例が報告されている。

最近の食物安全性をめぐる問題

表5 今年厚生労働省から報告された輸入食物の違反事例

食物の名前	検出物質
下ゆでされた中国産モロヘイヤ	残留基準値を超えるクロルピリホス
タイ産レモングラス（生鮮）	残留基準値を超えるクロルピリホス
中国産セロリ	残留基準値を超えるクロルピリホス
下ゆでされた中国産しゅんぎく	残留基準値を超えるクロルピリホス
塩ゆでされた中国産えだまめ	残留基準値を超えるクロルピリホス
タイ産ミズオジギソウ	残留基準値を超えるクロルピリホス
下ゆでされたアメリカ産ほうれんそう	残留基準値を超えるペルメトリン
アメリカ産アーティチョーク（生鮮）	残留基準値を超えるフェンバレレート
中国産冷凍食品カリフラワー	残留基準値を超えるメタミドホス
米国産ほうれんそう	残留基準値を超えるペルメトリン
タイ産生鮮リーチライムリーフ	残留基準値を超えるパラチオンメチル
下ゆでされた中国産ほうれんそう	国際的に原則禁止されているディルドリン
南アフリカ産グレープフルーツ	残留基準を超えるイマザリル
中国産漬物及びシロップ漬	日本では使用が禁止されているサイクラミン酸
中国産ハチミツ	ストレプトマイシン
米国産生鮮パパイア	安全性未審査の遺伝子組換えパパイア 55-1
食塩及びそれを使用し製造した食品	指定外添加物（フェロシアン化物）

4) ダイオキシン汚染の問題

ダイオキシンには発ガン性や次世代への生殖器官発生異常・免疫抑制作用がある。ダイオキシン関連化合物の汚染は広範囲になっており、ヒトへの曝露は食品を介した曝露が主である。1998年から2000年の平均的な一日摂取量は1.9pg TEQ（毒性当量 Toxic equivalent）/kg 体重/日であり、TDI（許容一日摂取量 Tolerable daily intake）（4pg TEQ/kg/日）を下回っている。我が国の食品群別の曝露では、魚類からの摂取が約74%であり、その大部分を占めている。TDI 4pg TEQ/kg/日は、生涯にわたって連続摂取し続けたときの健康影響を評価して算出されたものである。食品からのダイオキシンの摂取は1977年から1998年までに約1/3に減少している。輸入食品としては、ベルギー産鶏肉等の汚染が最近問題になった。

5) 抗生物質耐性菌による食品汚染の問題

免疫力の弱った人や臓器移植などで免疫抑制剤を使用している人が抗生物質耐性菌に感染すると重度の感染症にかかる。MRSA（メチシリン耐性黄色ブドウ球菌）に効果のある抗生物質のバリコマイシン耐性のVRE（バリコマイシン耐性腸球菌）による感染症が最近問題になっている。家畜飼料に抗生物質（バリコマイシンと同じ系統の抗生物質であるアボパルシン）を与えることにより、食肉中からVREの出現が認められている。VREは1980年フランスではじめて出現した。最近の調査ではタイ産鶏肉等からVREが検出されているが、国内の鶏肉、ならびに豚肉からは検出されていない。1997年以降の鶏肉中からの検出の状況は表6のようになっている。

最近の食物安全性をめぐる問題

表6 鶏肉からの VRE (バリコマイシン耐性腸球菌) の検出

年度	検出された輸入鶏肉	国内産と輸入品の検出まとめ
1997	タイ産 14 検体中 3 検体 (21%) フランス産 6 検体中 3 検体 (50%)	国内産 128 検体中 0 検体 (0%) 輸入品 120 検体中 6 検体 (5%)
1998	タイ産 43 検体中 9 検体 (21%) フランス産 4 検体中 2 検体 (50%) ブラジル産 22 検体中 2 検体 (9%)	国内産 67 検体中 0 検体 (0%) 輸入品 127 検体中 13 検体 (10%)
1999	タイ産 49 検体中 6 検体 (12%)	国内産 60 検体中 0 検体 (0%) 輸入品 190 検体中 6 検体 (3%)
2000	タイ産 65 検体中 2 検体 (3.1%)	国内産 101 検体中 0 検体 (0%) 輸入品 185 検体中 2 検体 (1.1%)

6) 狂牛病 (BSE) の問題

日本での BSE (牛海綿状脳症 bovine spongiform encephalopathy, 狂牛病) の初発は千葉県で 2001 年 9 月に確認された。BSE はイギリスで最初に発生し、日本はイギリスから BSE に汚染された肉骨粉を輸入し、この肉骨粉に混入した BSE 病原体の経口感染により BSE が広がったと考えられている。BSE に汚染された食肉の摂取がヒトの致命的な退行性神経疾患である変異型クロイツフェットヤコブ病の原因と考えられている。ヒトへの感染を最小限に抑えるための手段として、特定危険部位 (脳、脊髓、回腸遠位部、目) が除去されている。BSE に感染した牛の病原体の分布を調べた研究では、脳と脊髓が感染源の約 90% を占めることが報告されている。牛の母子感染、ならびに胎盤、受精卵、乳腺、乳には感染性がみいだされていない。従って牛乳を介した BSE の感染はないと考えられている。



7) アクリルアミドの問題

今年の 4 月、スウェーデンから発ガン性の疑いがあるアクリルアミドが、炭水化物を多く含む食材を高温加熱して製造するポテトチップス、フライドポテトなどに高濃度に含まれることが報告された。アクリルアミドは、アスパラギンとブドウ糖が加熱により反応して生成すると考えられ、発ガン性が疑われるだけでなく、長期反復摂取すると神経系に影響を与え、末梢神経を損傷する。アクリルアミドの健康に関する影響評価には今後の検討が必要である。アクリルアミドのみの影響を考えると加熱が不十分になり食中毒の発生につながる可能性がある。同じものを食べないバランスのとれた食生活をするのが重要と考えられる。

5. いわゆる健康食品等に関する問題

1) 健康効果を期待させる食品の種類等

健康に関連する食品としては厚生労働省が表示許可している特別用途食品や保健機能食品などがあり、それらは健康効果に科学的根拠がある(表7)。他方、健康効果を標榜した食品も多く、その食品の摂取により健康障害を起こしている例がある。

1. 厚生労働省が表示許可 特別用途食品、保健機能食品	
2. 日本健康・栄養食品協会が承認 JHFAマーク	
3. その他の食品 無承認無許可品、医薬品添加品	

これまで食経験がある食品成分でも、利用の方法によっては絶対安全とはいえない。一般的に食物に含まれている成分の量は少なく、また人の食物に対する嗜好性も関連して同じ成分を過剰に摂取することはない。それ故、健康障害等が発生しなかったと考えられる。自然・天然という言葉で安全性を強調している健康食品もあるが、その科学的根拠はほとんどないものが多い。他方、安全と考えられる成分に含まれる微量の不純物が健康障害を起こすこともある。1989年にアメリカで発生したトリプトファンの事故はそのよい例である。トリプトファンはアメリカなどで不眠症、うつ病、アルコール依存症に効く健康食品として販売されていた。このトリプトファンが原因で38人が死亡、数千人が好酸球性筋膜炎を発症した。原因は製造工程においてトリプトファンに混入していた不純物であったが、トリプトファンの純度は99.5%以上(不純物総計は0.5%以下)と高かった。

基本的に食品成分等の有効性と安全性の関係は図2のようになっている。いくらよく食経験がある成分、ビタミンであっても、過剰に摂取すれば有害な作用が発現する。例えば、ビタミンAは脂溶性であり過剰症が発現し、妊娠3か月前の女性が過剰に摂取したときは、胎児に奇形の発生する可能性が高い。以前に報告されたビタミンA過剰摂取による胎児奇形の問題は、サプリメントからのビタミンA摂取の関与が大きかった。厚生労働省が表示許可している特定保健用食品や栄養機能食品についても、錠剤やカプセル剤の形態のものも許可されるようになっているため、過剰摂取にともなう健康障害が危惧される。

最近の食物安全性をめぐる問題

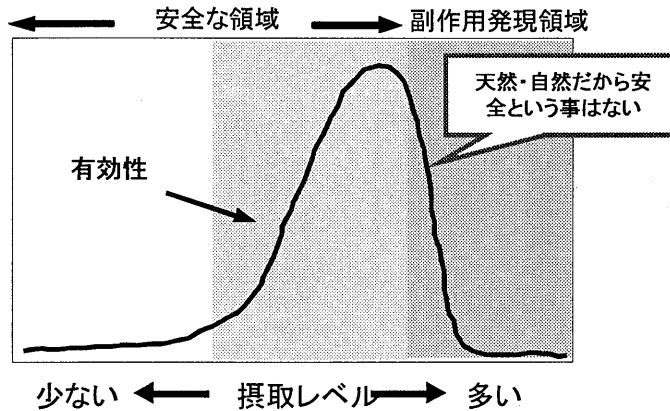


図2 食品成分の有効性・安全性と摂取レベルの関係

2) ダイエット食品の問題

今年の夏、大きな社会問題になった中国産ダイエット食品による健康障害の問題は、肝機能障害や甲状腺障害など、健康被害事例 833 人、うち死者 4 人が死亡するという事態になった。問題になった食品中には未承認未許可の化学物質であるフェンフルラミンやニトロソフェンフルラミン、ならびに甲状腺ホルモンが混入しており、それらが健康障害に関連したと考えられている。一般にダイエット食品中にはセンナやダイオウなどの下剤が混入されていることがある。センナやダイオウを妊婦が摂取したときは子宮収縮誘発、流産の危険性があり、授乳婦が摂取したときは乳児に下痢が起こる。

3) 医薬品との相互作用に関する問題

一般に健康食品等を摂取する人は、同時に医薬品を摂取することが多いと考えられる。いわゆる健康食品として販売されているものの中で、人気のあるハーブ（薬効のある植物）の中には、肝臓の薬物代謝酵素を誘導し、医薬品の有効性や安全性に影響を与えるものがある。例えば、西洋オトギリソウ（セントジョーンズワート）は、うつ症状に対する効果があるが、多くの医薬品の代謝に関係する CYP3A4 を誘導し、その薬物代謝酵素により代謝されるサイクロスポリン、抗 HIV 薬、ジゴキシン、経口避妊薬などの医薬品の作用を低下させることが知られている。イチヨウ葉エキスは、脳機能障害の症状の軽減、間欠性跛行・血管障害が原因のめまいと耳鳴・末梢血管障害が原因になっている記憶や集中力の障害の改善作用があると報告されている。我々のラットの研究において、イチヨウ葉エキスの過剰摂取は種々の肝臓薬物代謝酵素を強く誘導することを認めている（図3）。イチヨウ葉エキスを摂取したラットに降圧剤を投与すると降圧剤の作用が減弱することも認めている。

最近の食物安全性をめぐる問題

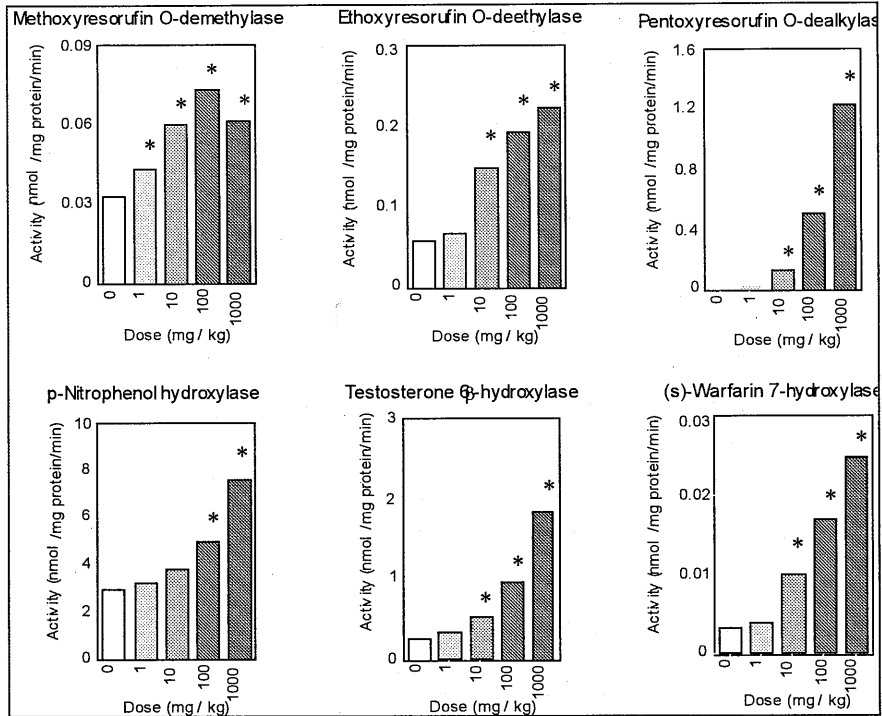


図3 ラットに種々の濃度のイチヨウ葉エキスを5日間投与したときの肝臓における各種薬物代謝酵素活性の変化。

食品成分と医薬品の相互作用は、日常摂取しているグレープフルーツジュースにおいても明らかにされている。グレープフルーツジュース中の成分（フラノクマリン類）が消化管の CYP3A を阻害し、薬物が消化管で代謝されず、薬物の作用が強くなりすぎる。グレープフルーツジュースは、消化管上皮細胞の薬物輸送タンパク質（P-糖タンパク質、薬物を消化管上皮細胞から管腔側へ排泄）に対する阻害作用もあり、この作用も薬物の有効性の増加に関連していると考えられている。200ml 程度の摂取量でカルシウム拮抗薬（フェロジピン、ニソルジピン）、シクロスポリン（免疫抑制剤）の効果が増強されることが示されている。

4) その他の食品成分等の問題

ドコサヘキサエン酸 (DHA)

魚などに多い DHA には血清脂質濃度の改善作用、記憶・学習能の改善作用がある。一方、DHA は酸化されやすく、その大量摂取は生体成分の酸化損傷を増加する可能性

がある。老齢ラット(100週齢)と若齢ラット(5週齢)にDHA(300mg/kg)を12週間経口投与し、骨髄の酸化的DNA損傷度に対する影響を比較したところ、老齢ラットでのみ酸化的DNA損傷の増加が検出できた(図4)。この結果は、過剰のDHA摂取が生体に酸化ストレスを与え、その酸化障害は抗酸化能が低い老齢で発現することを示していると考えられる。

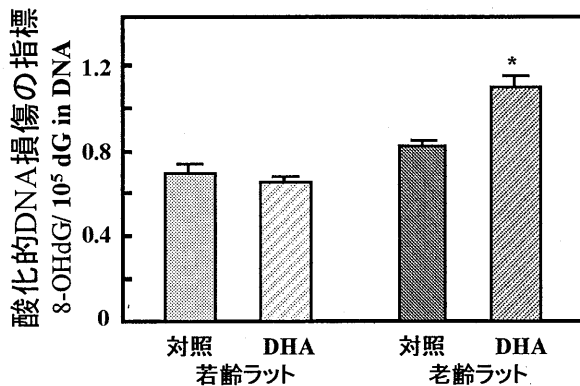


図4 老齢ラット(100週齢)ならびに若齢ラット(5週齢)にドコサヘキサエン酸(DHA、300mg/kg体重)を12週間与えたときの骨髄における酸化的なDNA損傷度の変化

ガルシニア抽出物

インドやスリランカに自生する常緑樹のガルシニア・カンボジアの乾燥果皮を水抽出したエキスまたはその乾燥品は、体重減少や血中脂質の改善作用が期待できるヒドロキシクエン酸を多量に含んでいる。ラットにおいてガルシニア抽出物の長期(1年間)の摂取は精巢に影響のことが認められている。ヒトに対する詳細な安全性評価が現在検討されている。

6. おわりに

食物は誰でも量的な制限なく摂取するものである。食物の安全性に影響を与える因子には、農薬や食品添加物、環境化学物質やBSEの原因となるタンパク質など種々雑多なものがある。食物中に存在するそれらの量を分析し、実際ヒトが摂取しているレベル、体内への吸収量等を明確にしてはじめて、その安全性の評価を行うことが可能になる。そのため、食物中や生体試料中の物質の分析は、安全性を確保する上でのキーポイントになることは明らかであり、今後、分析方法の開発・改良が益々活発に行われることが期待される。

「食品の安全性に関連する規格基準」

国立医薬品食品衛生研究所・食品部 米谷民雄

I. はじめに

食品の安全性がガスクロマトグラフィー等の分析化学的手段により確保されるためには、両者をつなぐ規格基準がなくてはならない。

食品の安全性 —— 食品・食品添加物等の規格基準 —— GC、LC等

食品・食品添加物の規格基準をまとめたものに、食品衛生小六法（新日本法規出版）がある。平成 15 年版は 2955 ページの大部であるが、その中では、法令として定められている食品・食品添加物等の規格基準が p.226～p.1255 にあり、その後、組換え DNA 技術応用食品及び添加物の基準等が p.1256～p.1270 にある。また、最近では「告示」ではなく「通知」で分析法などが通知される場合が多いが、その通知・実例が p.1523～p.2902 にまとめられている。このように、食品衛生小六法の大部分を規格基準が占めている。

本講演では、食品・食品添加物の規格基準の中で、理化学的試験・検査が対象となるものについてお話し、午後の主題講演で取り上げられる具体的分析法への橋渡しとしたい。

II. 食品等の規格及び基準

規格：成分規格のことで、主成分の含量、不純物の限度値、確認試験法など、製品の品質を確保するために定めたもの。

基準：ある食品添加物を使用してもよい食品やその使用限量、ある農薬の食品中の残存限度などを定めたもの。

食品衛生法第 7 条

厚生労働大臣は、公衆衛生の見地から、薬事・食品衛生審議会の意見を聴いて、販売の用に供する食品若しくは添加物の製造、加工、使用、調理若しくは保存の方法につき基準を定め、又は販売の用に供する食品若しくは添加物の成分につき規格を定めることができる。

規格：成分規格

基準：製造基準

使用基準

保存基準

表示基準（法第 11 条）

管理運営基準（法第 19 条の 18）

施設基準（法第 20 条）

食品衛生法第 7 条②

前項の規定により基準又は規格が定められたときは、その基準に合わない方法により食品若しくは添加物を製造し、加工し、使用し、調理し、若しくは保存し、その基準に合わない方法による食品若しくは添加物を販売し、若しくは輸入し、又はその規格に合わない食品若しくは添加物を製造し、輸入し、加工し、使用し、調理し、保存し、若しくは販売してはならない。

このような規格基準があるため、製品が規格に適合しているか（成分規格）、食品添加物等の使用基準が守られているか（使用基準）、食品表示が正しいか（表示基準）を判定するための試験法が必要になってくる。

Ⅲ. 食品添加物の規格基準

A) 食品添加物の分類と数

- ・合成添加物（指定添加物）340 品目（平成 14 年 11 月 15 日現在）
（合成香料の 78 品目＋18 類を含む）
天然にある化合物を化学的に合成した品目も入る
「別表第 2」で品目名を規定
- ・天然添加物（既存添加物）489 品目（これまでは、数は固定されていた）
「既存添加物名簿」に品目が記載されている
- ・天然香料 約 600 品目（基原物質数）
「天然香料基原物質リスト」に基原物質の例が記載されている
- ・一般飲食物添加物 約 100 品目
「一般に食品として飲食に供されている物であつて添加物として使用される品目リスト」に品目の例が記載されている

B) 食品添加物に関する最近の動き

(1) 指定添加物

米国及び EU 諸国等で広く使用が認められており、JECFA で安全性評価が終了している品目を、国が職権で指定する方向を打ち出した。

(2) 既存添加物

食品衛生法等の改正骨子案

<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/11/h1108-1b.html#top>

安全性に問題のあることが判明したあるいは既に使用実態のない既存添加物の使用

を禁止できるようにする。

C) 食品添加物の規格

指定添加物では、ほとんどの品目に規格がある（例外：二酸化塩素など）。

既存添加物では 70 品目に規格がある。

一般飲食物添加物では、2 品目に規格がある。

業界の自主規格

「第三版既存添加物自主規格」（日本食品添加物協会 平成 14 年 11 月 1 日発行）

既存添加物 189 品目、一般飲食物添加物 20 品目の規格が収載。

D) 食品添加物の使用基準

指定添加物には使用基準があるものが多い。

特別用途食品への例外規定あり。

（特別用途食品：特定保健用食品の他、病者用、妊産婦用、乳児用等）

（例）乳酸カルシウム

乳酸カルシウムの使用量は、カルシウムとして、食品の 1.0%以下でなければならない。ただし、特別用途表示の許可又は承認を受けた場合は、この限りでない。

E) 食品添加物の製造基準

添加物製造時の溶媒と残留限度が規定されている（第 7 版食品添加物公定書で導入）

ウコン色素等のオレオレジン、香辛料抽出物、天然香料が対象

↓

残留溶媒試験法（ヘッドスペース GC 法）を検討中

F) 食品中の食品添加物分析法

検査には食品中の添加物の分析法が必要

(1) 「第 2 版 食品中の食品添加物分析法」(2000) (厚生省)

指定・天然・未指定添加物の計 113 条及び参照分析法 19 条

(同等以上の方法も可)

アセスルフアムカリウム分析法の通知(平成 13 年 12 月 28 日 食基発第 58 号)

パン中臭素酸カリウム分析法 (改良法)

定量限界 10 ppb (平成 9 年) → 2 ppb (平成 14 年)

食衛誌 43, 221-224 (2002)

(2) 「食品衛生検査指針 食品中の食品添加物分析法」

(1989 年版及びその追補 I、II は厚生省監修、日本食品衛生協会発行)

(3) 「衛生試験法・注解」(日本薬学会編)

2005 年版にむけて作業中

1999年から2002年前半までに発表された食品中の食品添加物分析法に関する論文については、「ぶんせき」12月号の進歩総説「食品添加物の分析法」で演者が紹介しているの、ご覧いただければ幸いです。

G) 食品香料化合物（合成品）に関する最近の動き

(1) 違反事例と大規模な製品回収

アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド (5/31)

2-メチルブチルアルデヒド(2-メチルブタナール)、イソプロパノール (6/6)

n-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール (6/10)

香料化合物の品目数は78品目+18類(2000化合物以上)

18類(脂肪族高級アルデヒド類、脂肪族高級アルコール類、エステル類など)

(2) 海外で広く使用され安全性評価済のものは指定推進の方向

一般の食品添加物と同じ動きだが、JECFAにおける安全性評価方法が他の添加物と大きく異なる

JECFAではDr. Munro提案の「香料化合物の安全性評価に関する方法」を採用(構造や代謝から香料化合物をグループに分け、そのグループの安全性評価と個々の化合物の摂取量から評価する方法)

↓

我が国でもこの方法を採用するか、香料安全性評価法検討会や審議会で検討

H) 食品香料化合物の規格

78品目には成分規格設定済

製造基準(残留溶媒)のある品目がある

IV. 残留農薬

A) 残留農薬の安全性確保のための委員会(ADI、基準値、分析法の設定)

環境省	厚生労働省
(ADI) 残留農薬安全性評価委員会(厚労省)	残留農薬調査会
(基準値) 農薬専門委員会	残留農薬暴露評価調査会
(分析法) 分析法策定分科会	残留農薬告示分析法検討会
↓	↓
土壌農薬部会	残留農薬部会
↓	↓
中央環境審議会	薬事・食品衛生審議会
↓	↓
登録保留基準	残留農薬基準

農林水産省(農薬の規格について検討)
農業資材審議会農薬分科会

B) 残留農薬に関する最近の動き

食品衛生法等の改正骨子案

<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/11/h1108-1b.html#top>

食品衛生法に基づく残留基準が設定されていない農薬等(動物用医薬品、飼料添加物を含む。)について、当該農薬等が残留する食品の流通等を原則として禁止する措置(いわゆるポジティブリスト制)を、一定の準備期間経過後に導入する。農薬の登録等と同時に残留基準が設定される仕組みの導入及び残留基準が変更された場合に農薬の使用基準等も改正される仕組みの強化について、関係法の改正を含め検討を進める。

C) 残留農薬基準値(平成14年4月1日現在)

229 農薬に設定

[http://www.ffcr.or.jp/zaidan/FFCRHOME.nsf/7bd44c20b0dc562649256502001b65e9/a957c10f87ebe612492568940008d27b/\\$FILE/MRLsJ-Apr.01.02ver4.PDF](http://www.ffcr.or.jp/zaidan/FFCRHOME.nsf/7bd44c20b0dc562649256502001b65e9/a957c10f87ebe612492568940008d27b/$FILE/MRLsJ-Apr.01.02ver4.PDF)

厚労省食品保健部基準課

今後3年間で約200農薬の基準値策定と分析法設定の方針

D) 残留農薬分析法

個別農薬分析法(告示法)

一斉分析法(通知法)

残留農薬迅速分析法の利用について(平成9年4月8日 衛化第43号)

http://www.hourei.mhlw.go.jp/~hourei/cgi-bin/t_docframe.cgi?MODE=tsuchi&DMODE=CONTENTS&SMODE=NORMAL&KEYWORD=&EFSNO=4496

有機塩素系農薬(GC-ECD)

ピレスロイド(GC-ECD)

有機リン系農薬(GC-NPD又はGC-FPD)

窒素系農薬(GC-NPD又はGC-FPD)

N-メチルカーバメイト農薬(HPLC)

ピリミカーブ(HPLC)

GC/MS(SIM)による農作物中110農薬の一斉分析法

根本ら、食衛誌 41, 233 (2000)

食品、添加物等の規格基準の一部改正について

(平成 11 年 10 月 1 日生衛発第 1422 号)

http://www.hourei.mhlw.go.jp/%7Ehourei/cgi-bin/t_docframe.cgi?MODE=tsuchi&DMODE=CONTENTS&SMODE=NORMAL&KEYWORD=&EFSNO=4599

農産物に残留する農薬の成分である物質の限度を分析する試験法として、食品、添加物等の規格基準に定める試験法と同等以上の性能を有すると認められる試験法を追加したこと。

V. 残留動物用医薬品等 (動物用医薬品と飼料添加物)

「食品は、抗生物質を含有してはならない」

「食肉、食鳥卵及び魚介類は、化学的合成品たる抗菌性物質を含有してはならない」

動物用医薬品の残留基準値一覧表

[http://www.ffcr.or.jp/zaidan/FFCRHOME.nsf/7bd44c20b0dc562649256502001b65e9/c51c114a2e661c10492569fb00252443/\\$FILE/_9229qs44ll089dsida9676gbge8_01.02.PDF](http://www.ffcr.or.jp/zaidan/FFCRHOME.nsf/7bd44c20b0dc562649256502001b65e9/c51c114a2e661c10492569fb00252443/$FILE/_9229qs44ll089dsida9676gbge8_01.02.PDF)

VI. 新開発食品 (健康食品)

A) 痩身用ダイエット食品事件

厚労省内に健康食品等健康危機管理実施連絡会議設置 (平成 14 年 10 月 3 日)

健康食品・無承認無許可医薬品健康被害防止対応要領

(平成 14 年 10 月 4 日 医薬発第 1004001 号)

<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/10/h1004-3.html>

「原因調査における技術的検討に際しては、国及び都道府県等の研究機関 (国立医薬品食品衛生研究所及び地方衛生研究所) 間における情報交換、技術的助言・支援等を通じ実施することが望ましい。」

無許可医薬品の分析法は国立衛研HPに掲載

(<http://www.nihs.go.jp/topics/fen/index.html>)

食品衛生法等の改正骨子案

(<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/11/h1108-1a.html>)

新開発食品の安全確保の充実

特殊な方法により摂取する食品等の暫定流通禁止措置の導入

食品における健康増進に関する虚偽・誇大広告の禁止措置の導入

B) 栄養機能食品のための添加物指定要請

規格基準に適合したカプセル・錠剤の形をしたビタミン・ミネラル類は

栄養機能食品として一定範囲内で健康強調表示が可能
現在 14 栄養素が対象

ビタミン 12 種類 (ビタミン A、D、E、B1、B2、B6、B12、C、ナイアシン、葉酸
ビオチン、パントテンサン酸)

ミネラル 2 種類 (カルシウム、鉄)

栄養成分と賦形剤・乳化剤は食品添加物扱い



規格基準設定やそれを見越した指定要請等がなされている

新規指定要請 栄養成分: ビオチン、リン酸三マグネシウム

賦形剤: ヒドロキシプロピルメチルセルロース

使用基準改正要請 栄養成分: グルコン酸亜鉛、グルコン酸銅

酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム

VII. アレルギー食品

アレルギー物質を含む食品の検査方法について

(平成 14 年 11 月 6 日 食発第 1106001 号)

平成 14 年 4 月 1 日より食品表示が始まっている。

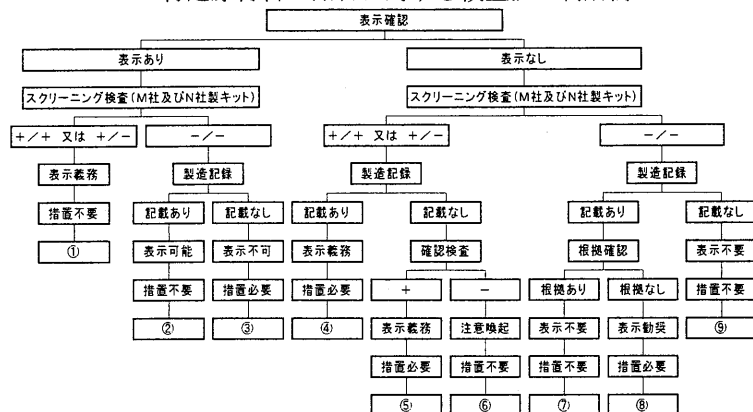
特定原材料 5 品目は表示を義務付け (卵、牛乳、小麦、そば、落花生)

特定原材料に準ずる 19 品目表示を推奨 (あわび、いか、いくら、えび、
オレンジ、カニ、牛肉、くるみ、さけ、さば、大豆、キウイフルーツ、
鶏肉、豚肉、まつたけ、もも、やまいも、りんご、ゼラチン)

10 μg/g 以上含有で表示が必要

特定原材料 5 品目に対する検査法は、定量は ELISA 法、確認試験は PCR 法
とウェスタンブロット法

特定原材料 5 品目に対する検査法の判断樹



VIII. 個々に基準値（規制値）を設定しないもの

A) ダイオキシン

「食の安全推進アクションプラン」

(<http://www.mhlw.go.jp/topics/0101/tp0118-1.html>) の中で、

「食品中のダイオキシン類による健康影響については、食品全体から摂取するダイオキシン類の総量（1日平均摂取量）を把握し、耐容一日摂取量と比較する事により評価すべきものと考えています」

「平成12年度のトータルダイエット調査（国民全体の平均的な摂取量を測定する調査）によれば、平均的な食生活をしている日本人の1日平均のダイオキシン類摂取量の推計値は約1.45 pgTEQ/kgbw/日と推計されており、耐容一日摂取量を下回っているため、食品衛生上の問題がないと考えています」（国立衛研、福岡県保健環境研、日本食品分析センターの共同研究）

(<http://www.mhlw.go.jp/houdou/0112/h1205-3.html>)

化学物質魚介類汚染調査検討会（水産庁委託 日本食品油脂検査協会）

平成11年度～平成14年度魚介類中のダイオキシン類の実態調査（中間報告）について
(<http://www.jfa.maff.go.jp/release/14.09.27.3.pdf>)

2) アクリルアミド

加工食品中アクリルアミドに関するQ&A

(<http://www.mhlw.go.jp/topics/2002/11/tp1101-1.html>)

「十分な果実、野菜を含む様々な食品をバランスよく取り、揚げ物や脂肪食の過度な摂取を控え、炭水化物の多い食品を焼いたり、揚げたりする場合にはあまり長時間、高温で調理しないよう」

分析法

スウェーデン LC/MS/MS

国立衛研 GC/MS法 (Nemoto et al., 食品衛生学雑誌 43(6)(2002)掲載予定)

LC/MS法 (Takatsuki et al., 食品衛生学雑誌 投稿中)

IX. 遺伝子組換え食品

厚生科学研究「組換えDNA技術応用食品に関する調査研究」で安全性研究を実施

厚生科学研究「遺伝子組換え食品検査の信頼性確保に関する調査研究」で検知法の技術的検討

Codex第3回バイオテクノロジー応用食品特別部会 (3/4-3/8 横浜)

「遺伝子組換え食品の検証検知法のリスト」がCCMAS (分析・サンプリング部会) に送付・検討される

(穂山、米谷 食品衛生研究 52(7) 54 (2002)に、同部会での遺伝子組換え食品検
知法の動きが解説されている)

トリプトファンによる好酸球増多筋肉痛症 (EMS)

厚生労働科学研究「必須アミノ酸製品等による健康影響に関する調査研究」で
調査を継続中 (米谷)

X. マイコトキシン

小麦中デオキシニバレノール(DON) (赤カビ病菌 (フザリウム属) が産生)

小麦に含有するデオキシニバレノールについて、行政上の指導指針となる暫定的な
基準値を設定することが適切である。また、暫定的な基準値としては、1,100 ppb が
妥当である。平成 14 年 5 月 21 日付

<http://www.mhlw.go.jp/shingi/2002/05/s0514-1.html>

X I. 監視・検査体制

カロリーベースで 60%が輸入食品

輸入食品の違反事例では農産食品が最多

(<http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/tp0130-1k.html>)

食品衛生法等の改正骨子案

(<http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/11/h1108-1b.html>)

民間法人等も登録検査機関として登録できることとする。

モニタリング検査の登録検査機関への委託を可とする。

食品衛生法第 15 条第 3 項による検査命令が出ている食品

(<http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/tp0130-1r.html>)

第 15 条：食品等の検査命令

第 3 項：生産地の事情により、危害発生防止のため輸入者に検査命令

食品添加物の例

台湾産切り身のテラピア (イズミダイ) 一酸化炭素

韓国産冷凍むき身アカガイ (特定メーカー) Y 5、R 1 0 2、コチニール色素
クチナシ黄色素、モナスカス色素

すじこ 亜硝酸根 (0.0050 g/kg)

米国産レモン (特定メーカー) OPP (0.010 g/kg)

中国産うめ、すもも、杏加工品 (乾燥品とシロップ漬けのみ) サイクラミン酸

南アフリカ産グレープフルーツ イマザリル (0.0050 g/kg)

XII. おわりに

食品の安全性への信頼が低下する事態に対応するため、食品衛生行政では大きな変化が起きつつある。独立したリスク評価機関を設ける世界的な動きと軌を一にして、我が国でも内閣府に食品安全委員会なる組織が設けられる。また、厚生労働省食品保健部では、残留農薬や残留動物用医薬品等の基準策定を急ぐようである。さらに、従来は国会付帯決議を尊重したために指定できずにきた世界的に広く使用されている食品添加物を、職権で指定していく方針を打ち出している。一方では、天然添加物品目の使用禁止措置も視野に入れているようである。

今後急がれる基準策定には、分析法の設定が伴ってくる。検査項目が膨大な数になるため、より効率的な分析法の開発が望まれるところである。

主題講演

1. 農産物中の残留農薬の分析

(長野県衛生公害研究所) 月岡 忠

2. 動物性食品中の有機塩素系化合物の分析

(東京都衛生研究所) 堀井 昭三

3. 食品用器具・容器包装中の残存化学物質の分析

(国立医薬品食品衛生研究所) 河村 葉子

農産物中の残留農薬の分析

長野県衛生公害研究所 月岡 忠

1. はじめに

我が国の食料自給率は40%を割り込んでおり、大部分の食料は海外からの輸入に依存している。農薬は農産物の品質及び生産量を安定して確保するための資材として世界的に広く使用されており、農薬の使用なしでは世界の人口を養う食料確保は不可能とされている。現在国際的には約700種類の農薬が、日本では約350種類の農薬が登録されている。このうち食品衛生法で残留基準値の設定されている農薬は平成14年10月現在、229種類であり、厚生労働省ではここ数年で新たに多数の農薬の残留基準値を設定する予定と言われている。本年はハウレンソウ等の中国産野菜からの残留基準値を超える農薬、国内ではダイホルタン、シヘキサチン等の無登録農薬の使用が発覚し、大きな社会問題となった。国内で生産される農産物の場合、農産物ごとに使用できる農薬、使用期間、使用回数が決められており、防除基準に従って農薬を適正に使用すれば残留基準値を超過することはないと言われている。長野県では10年程前に、食品の安全性に対する不安から、食品安全条例制定の消費者運動があり、県ではこれに対応するため、新たに分析機器の導入と人員増を行い、食品の残留農薬検査数を大幅に増加させ、県民の不安解消に努めている。

本稿では、当所で実施している方法を中心に農産物中の残留農薬の分析方法について紹介し、長野県における検出状況の概要を示す。

2. 分析法

2.1 試料調製

サンプリングはその農産物全体を代表するものでなければならない。サンプリングに問題があるとその後の分析がどんなに正確であってもそのデータは試料を代表する数値としては使用できない。長野県では毎月、保健所職員が市場等から1農産物当たり1.5kg以上を収去し、当所に持ち込み、担当部でSOPに従って残留農薬検査を行っている。

試料調製は先ず、果実や野菜の場合、付着している泥を軽く洗い落とし、へた、外果皮、果梗、種子、しん、両端のくぼみ、外側変質葉、ひげ根、つる等を適宜除去し、可食部1.5kgを採取し細切し、フードプロセッサーやジューサーミキサーでホモジナイズする。サンプリング部位は基本的には可食部であるが、バナナやグレープフルーツのように食品衛生上、皮も含めて分析しなければならないものもある。また、野菜類は大きさが異なるので、種類ごとに個体内の不均一を無くすよう、4分割あるいは8分割して必要量を得る。固体によるバラツキを見るため、表1にグレープフルーツのイマザリルの分析例を示した。表からも解るように最低と最高濃度の差は約3倍あるため、サンプル数を多めに取る必要がある。また、皮をむくことによってイマザリル濃度は1/10以下に減少する。穀類、豆類は420 μ mの標準網ふるいを通過するようにジューサーミキサー等で粉碎したものを試料としている。

野菜や果物などの含水試料はホモジナイズする際、酵素あるいは非酵素的作用を受け

て農薬が分解したり、-SH 基を有する成分とジクロフルアニドのような農薬が反応し抽出されなくなるもの、あるいはタマネギ、ネギ、ニンニク等に含まれるアリール化合物が大きな妨害となるものがある。これらの試料については、ホモジナイズ時に安定剤や分解防止剤等を添加する必要がある。そのため、キャプタン、ダイホルタン、TPN 等の酵素分解を受けやすい農薬の分析には予めリン酸を加えてホモジナイズしている。図1にキャベツにリン酸を加えないでホモジナイズした時の農薬の分解例を示した。キャプタンとダイホルタンは酵素分解が早く40分経過ではば不検出になった。またアリール化合物を多く含む試料の場合は電子レンジで加熱した後にホモジナイズして分析試料としている。

表1 イマザリル分析結果

1.61	2.20	2.46
1.61	2.22	2.47
1.65	2.24	2.47
1.86	2.27	2.63
1.96	2.28	2.65
2.00	2.28	2.75
2.07	2.34	2.90
2.07	2.37	3.35
2.09	2.37	3.71
2.20	2.40	5.67

N=30, 単位(ppm)
(皮 6.6、果肉 0.57)

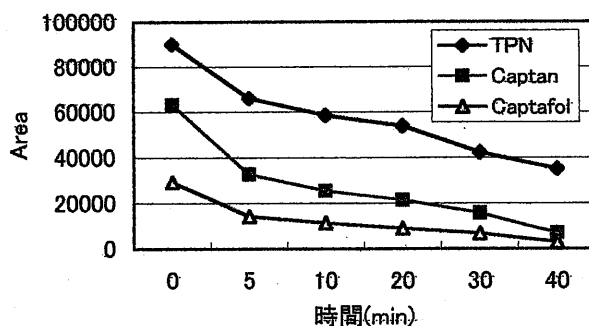


図1 キャベツによる酵素分解

2. 2 抽出

農産物からの農薬の抽出は農薬の物理的性質、化学的な安定性等によって抽出方法が異なり、様々な方法が用いられている。以下に抽出法の概要について述べる。

2. 1 固体試料からの抽出

2. 1. 1 振とう抽出法

穀類等の乾燥試料は2倍量の精製水を加え、2時間放置し膨潤させた後に溶媒を加えて30分程度振とうして抽出する。または、含水溶媒で直接抽出する方法もある。野菜や果物のような含水試料の場合は直接溶媒を加えて30分程度振とうするが多い。

最近ではポリトロンホモジナイザーによる抽出が多用されており、抽出時間も3分程度と短時間で十分である。抽出溶媒としては、極性溶媒のアセトン、メタノール、アセトニトリル、酢酸エチル、ジクロロメタン等が用いられている。

2. 1. 2 ソックスレー抽出法

脱水粉末化した試料をソックスレー抽出器で抽出する方法であるが、溶媒の使用量が多いことと抽出時間が長く、熱に弱い物質に使用できない欠点がある。ダイオキシンの抽出に使用されているが残留農薬分析にはあまり用いられていない。

2. 1. 3 高速溶媒抽出法

細切した試料をセルに入れ、溶媒温度を室温～200℃、圧力を100～200気圧に上げて抽出する方法で、溶媒の使用量が15～40ml、抽出時間も30分以内と短く、効率のよ

い抽出法である。

2. 1. 4 超臨界抽出法

液体と気体の両方の性質を持つ 50 ~ 60 °C、200 ~ 300 気圧の二酸化炭素の超臨界液体を用いて抽出する方法である。この方法は液体の持つ溶解力と気体の持つ浸透性と低い粘性を併せ持つことから高い回収率が得られることが多い。しかし、水分含量の多い試料では回収率が低い欠点があったが、ポリマー系の吸水剤や多孔性のけい藻土などを加えたり、極性溶媒を加えることにより徐々に高い回収率が得られるようになってきている。本法は有害な溶媒の使用量が殆どなく、抽出時間も短く、濃縮操作が不要である。

2. 1. 5 ディーンスターク抽出法

蒸気圧の高い化合物の抽出に用いられる。フラスコに試料を入れ、冷却器をつけ1時間程度還流しながら 5ml 程度のヘキサン、イソオクタン、酢酸エチル、石油エーテル等に抽出する方法である。熱アルカリに安定な農薬の場合はアルカリ分解しながら抽出が可能である。この方法は蒸気圧の高い化合物のみが抽出され、使用溶媒量も少なくてもよいが、対象物質は DCIP や EDB 等に限定される。

2. 1. 6 超音波抽出法

機械的な振とう機を用いなくて、超音波洗浄機を用いる物理的な抽出法で、底質試料からの農薬の抽出に多用されている。

2. 1. 7 ヘッドスペース固相マイクロ抽出 (Hs-SPME) 法

試料をヘッドスペース瓶に入れ、少量の精製水を加え、室温 ~ 100 °C でヘッドスペース中の揮発性物質を 30 分程度 SPME ファイバーに抽出し、直接測定する方法である。ファイバーはポリジメチルシロキサン、カーボワックス、ジビニルベンゼン、ポリアクリレート及びカーボキセン等がある。この方法は再現性に問題はあるが、サローゲートを使用することで、補正され、有機溶媒の使用が無く、抽出時間が 30 分程度と短く、少量の試料で ppb 以下の検出限界が得られる。

2. 2 液体試料からの抽出

2. 2. 1 溶媒抽出法

試料を分液ロートに採り、ヘキサン、ジクロロメタン等の溶媒を加え、振とう抽出する方法で、対象農薬により溶媒を変更したり、塩析などにより回収率の向上を図る。本法は大量の溶媒を使用するため、濃縮に時間がかかり、溶媒による作業環境や、廃液処理が問題となる。また、アセフェート、メタミドホス、オキサミル等の強極性農薬は回収率が悪い。

2. 2. 2 固相抽出法

シリカ系吸着剤：無極性相、極性相、イオン交換相があるが、一般にはオクタデシルシラン (C18)、オクチルシラン (C8) が多く使用されている。極性の高い農薬は回収率が低い。また、使用 pH の制限がある。

ポーラスポリマー系吸着剤：耐酸、耐アルカリに優れている (pH1-13)。極性農薬でも高い回収率が得られる。

グラファイト-カーボンブラック吸着剤：水溶性の高い農薬も効率よく抽出できる。表面積全体で吸着することから、シリカ系吸着剤の 1/2 量で済む。また、弱いイオン交換剤として働くことから広範な農薬を抽出できる。

けい藻土カラム：一般には 20ml 用のカラムが多用されている。試料を 15ml 程度まで濃縮しカラムに負荷し、10 分程度放置し、溶媒を流して抽出する。本法はエマルジョンを作りやすい試料からの抽出に適している。

2. 3 誘導体化

蒸気圧が低い農薬、熱分解しやすい農薬、極性の高い農薬は、揮発性を高め、熱安定性を向上させ、再現性を向上する目的で様々な誘導体化が行われている。ここでは当所で行っている誘導体化について述べる。

2. 3. 1 酸系除草剤のペンタフルオロベンジル (PFB) 化

液液分配によって精製した濃縮残留物にアセトン 3ml、30%K₂CO₃ 溶液 30 μ l、5%ペンタフルオロベンジルブロマイドアセトン溶液 250 μ l を加え、室温で一晩放置し、ヘキサンに抽出し、GC/MS で定量する。この方法で 2,4-D、2,4,5-T、MCPB、MCP、MCP、ダイカンパ、トリクロピル、ベンタゾン、2,4-DB の PFB 化を行っている。

2. 3. 2 酸化フェンブタズ、シヘキサチンのプロピル化

ジエチルエーテル抽出液を濃縮後、定容し、このうちの 1ml をとり、n-プロピルマグネシウムブロミド 1ml を加え、20 分間放置し、プロピル化する。0.5M 硫酸 10ml を加え過剰の試薬を分解し、ヘキサンに抽出し、フロリジルカラムでクリンアップ後、GC/MS で定量する。

2. 3. 3 N-メチルカーバメート系農薬のポストカラムラベル化

シリカゲルカラムによって精製した試料液の溶媒を室温で気化させた後、メタノールに溶解し、HPLC で分離後、アルカリで分解し、生成したメチルアミンと α -フタルアルデヒドとを反応させ、蛍光検出器で定量する。

2. 3. 4 メソミルのベンジル化

抽出液を濃縮後、2.5N 水酸化ナトリウム溶液 25ml を加え、60 $^{\circ}$ C で 45 分間加温し、メソミルオキシムに分解する。冷後、メタノール 30ml、塩化ベンジル 0.5ml を加え、1 時間振とうしベンジル化する。これをヘキサンに抽出し、フロリジルカラムでクリンアップ後、NPD-GC で定量する。(この方法ではチオジカルブも同様に反応する)

2. 4 クリンアップ

食品試料のようなマトリックスの複雑な試料の場合、クリンアップ操作は正確で再現性の良い信頼できるデータを得るために、また、機器のメンテナンス面からも非常に重要な操作である。農産物の分析ではクロロフィル、脂質が最も問題となる。

2. 4. 1 液液分配

脂質を分離除去するための代表的な方法として、アセトニトリル分配が用いられている。この方法は脂質の多い試料ではエマルジョンが生成されやすいため、アセトニトリルに 1%程度の精製水を添加して用いることが多い。また、農薬によっては回収率の低いものもある。

酸性を示すフェノキシ除草剤やブロマシル等は中性から酸性条件で有機溶媒に分配され、塩基性では水溶液に分配される。逆に塩基性を示すベノミルやイマザリルは中性から塩基性条件で有機溶媒に分配され、酸性条件では水溶液に分配される。

2. 4. 2 カラムクロマトグラフィー

充填剤をガラスカラムに充填して使用方法とカートリッジカラムを直接使用する方法があるが、最近はカートリッジを多く用いるようになってきている。しかし、負荷量の多いものはカートリッジカラムだけでは困難な場合がある。

充填剤の種類としては、アルミナ、シリカゲル、フロリジル、活性炭等があり、130℃で一夜活性化したものをそのまま用いるか、あるいは水を加えて活性度を落として使用している。また、硝酸銀粉末を混合したものや硝酸銀を充填剤にコーティングしたものも使用されているが、農薬によっては分解するため、確認して使用する必要がある。

2. 4. 3 GPC法 (Gel Permeation Chromatography)

脂質や色素の除去に有効で、食品衛生法の残留農薬迅速分析法にも採用されている。従来は溶出溶媒にジクロロメタンを使用していたが、最近は充填剤の開発が進み酢酸エチル、シクロヘキサンでも効率よく分離できる充填剤が開発されてきている。試料によってはGPCのみで直接測定できる試料もあるが、一般にはシリカゲルやフロリジルによるクリアップが必要になる。

2. 4. 4 凝固法

脂質や色素などを凝固沈殿させ、分離除去する方法で、①酢酸・塩化アンモニウム溶液を用いる方法、②酢酸鉛、酢酸亜鉛などを用いる方法、③硫酸亜鉛・ホウ砂を用いる方法がある。

①の方法は濃縮した試料液にアセトン、メタノール、アセトニトリル等を5～20ml加え、ハイフろスーパーセル2g程度と凝固液（塩化アンモニウム2gと、リン酸4mlを精製水400mlに溶解したもの）を加え、静かに振り混ぜて5分ほど放置する。これをハイフろスーパーセルを用いてろ過する。

②の方法は濃縮した試料液にアセトン、メタノール、アセトニトリル等を10～20ml加えて溶解した後、精製水50～80ml、飽和酢酸鉛溶液2～5mlを加えて静かに振り混ぜ、5～30分間放置した後、①の方法と同様にろ過する。酢酸亜鉛の場合は飽和酢酸鉛の代わりに5～20gの酢酸亜鉛を加え溶解し、同様に操作する。

③の方法はメタノール抽出液100mlに精製水200ml、硫酸亜鉛2g、ホウ砂1gを加え、振り混ぜた後、一夜放置し、ろ過する。

2. 4. 5 洗浄法

色素や脂質その他の妨害物質を除去するために行うもので、試料抽出液のヘキサン、エーテル、ジクロロメタン溶液等を0.01～0.1規定の水酸化ナトリウム溶液や、0.05～0.1%程度の過マンガン酸カリウム溶液で洗浄する方法である。アルカリ洗浄では凝固法で除去できなかった、黄色色素などの除去が可能である。しかし、アルカリで分解しやすい農薬や、酸化されやすい農薬に適用できない。

2. 4. 6 カラムスイッチングHPLC

第1カラムで目的の農薬と妨害物質を分離し、目的農薬だけを流路を切り替えて第2カラムに導入して測定する方法である。的確なクリアップ法の無い、複雑なマトリックスを持つ試料の前処理として有効である。

2. 4. 7 薄層クロマトグラフィー

カラムクロマトグラフィーに比べ、分離はシャープであるが、最近ではあまり使用さ

れていない。

2. 5 測定

食品衛生法での測定には主にガスクロマトグラフ (GC) と高速液体クロマトグラフ (HPLC) が使用されており、確認用として GC/MS や LC/MS が用いられている。

2. 5. 1 GC 法

残留農薬の測定に使用されている GC の検出器には感度や選択性に優れた ECD、NPD、FTD、FPD が主に用いられている。最近では GC をコンピューターで精度良く制御できるようになったため、正確な温度制御、定流量キャリアーガス、クールオンカラム注入、圧力コントロールによるカラムへの試料の高精度導入が出来るようになった。また、キャピラリーカラムは不活性処理技術が向上し、使用温度範囲が広くなり、分離能の優れた液相が開発されたため、極微量農薬の定性と定量が可能になってきている。しかし、キャピラリーカラムはカラム負荷量が少ないためマトリックスの影響を受けやすく、正確なデータを得るためには十分なクリーンアップと内部標準物質やサロゲート等の使用が必要である。現在一般に使用されているカラムは内径 0.2mm ~ 0.53mm、長さが 10m ~ 30m、液相の種類は無極性のメチルシリコンから強極性のポリエチレングリコールまで幅広く使用されており、液相が化学結合出来るようになりカラム寿命も長くなった。当所では内径 0.25mm ~ 0.32mm、長さ 30m 程度の微極性の 5%フェニル 95%メチルシリコンを多用している。熱に不安定な農薬によっては注入口の温度を 150 °C程度で測定しないとピークの得られない農薬もある。

2. 5. 2 HPLC 法

対象農薬としては熱に不安定、難揮発及び高極性農薬であり、紫外外部吸収検出器と蛍光検出器が主に使用されている。C18 のシリカ系カラム中の微量金属によりカラムから溶出してこない農薬、残存シラノール基によるテーリング等の問題はあがるが、シリカゲルの超高純度化、不活性化が進み、かなり改良されてきている。フォトダイオードアレイ検出器が普及してきてはいるが、分離能の問題もあり、GC/MS に比べ定性面で劣る。

2. 5. 3 GC/MS、LC-MS

GC と HPLC だけでは定性面で劣るため、MS を用いて農薬の同定を行っている。GC/MS 測定は pg ~ ng オーダーの農薬のスペクトルによる確認が可能である。

LC-MS は近年汎用機器として普及しつつあり、これまでの定量方法では感度の悪かった農薬、GC で測定が困難な農薬、更には誘導體化が必要だった農薬分析の簡略化や縮小化が期待できる。

2. 6 実試料の分析

当所で採用している SOP の中から、残留農薬一斉分析法と個別分析法について主だったものについて述べる。

2. 6. 1 一斉分析法

この方法でリン系農薬 39 種、窒素系農薬 55 種、N-メチルカーバメート系農薬 10 種、塩素系農薬 23 種及びピレスロイド系農薬 17 種の計 144 種類の農薬を分析している。

野菜、果実等：試料 40g を遠心分離管に採り、アセトン 150ml を加え、ポリトロンホ

モジナイザーで3分間ホモジナイズし、毎分3000回転で5分間遠心分離し、上澄液をナス型フラスコに移す。遠心分離管にアセトン100mlを加え、同様に抽出し、抽出液を合わせる。抽出液をロータリーエバポレータで40～50mlまで濃縮し、分液ロートに移し、10%塩化ナトリウム溶液200mlを加え、ジクロロメタン100mlと50mlで抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水する。これをエバポレータで濃縮乾固し、ヘキサン10mlに溶解する。脂質の多い試料の場合はヘキサン30mlに溶解し、ヘキサン飽和のアセトニトリル30mlで3回、アセトニトリル分配を行い、濃縮し、ヘキサンで10mlに定容する(試料液1)。試料液1から5mlを採り、28%含水シリカゲル5gを内径1cmのカラムにヘキサンで充填し、その上に無水硫酸ナトリウム5gを積層させた上に負荷し、10%アセトン含有ヘキサン50mlで溶出させる。これを濃縮し5mlに定容し、内部標準物質を加え、GC-NPD(窒素系農薬)とGC-FPD(リン系、硫黄系農薬)及びGC/MSで測定する。またこのうちの1mlをバイアルに採り、室温でヘキサンを気化させた後、メタノール1mlを加え溶解し、HPLCでN-メチルカーバメート系農薬を分離後、水酸化ナトリウムで分解したメチルアミンと α -フタルアルデヒドを反応させ蛍光物質を生成させ、これを蛍光分析する。また、試料液1の残りを内径1.5cmのカラムに活性化したフロリジル10gをヘキサンで充填し、その上に無水硫酸ナトリウム5gを積層させたカラムに負荷し、ヘキサン100mlで洗浄後、30%エーテル含有ヘキサン150mlで溶出させ、5mlに濃縮し内部標準物質を加え、GC-ECD(塩素系農薬、ピレスロイド系農薬)とGC/MSで測定する。

穀類、豆類：試料20gを採り、これに精製水40mlを加え、2時間放置後、上記と同様に操作する。

抹茶以外の茶：検体9gを100℃の水540mlを加え、室温で5分間煮出した後、ろ過する。冷却後のろ液360mlを分液ロートに採り、塩化ナトリウム36gを加え、溶解した後、ジクロロメタン100ml、50mlで振とう抽出後、脱水、濃縮しカラムクロマトグラフィーによりクリナップ後、同様に測定する。

2. 6. 2 酸系除草剤

この方法で9種類の農薬を分析している。

野菜、果実等：試料20gを採り、4N-塩酸5ml、アセトン100mlを加え、ポリトロンホモジナイザーで3分間抽出し、遠心分離後、ナスフラスコにろ過し、エバポレータで濃縮する。これを分液ロートに移し、10%塩化ナトリウム溶液100mlを加え、酢酸エチル100ml、50mlで抽出し、濃縮乾固する。これにメタノール20ml、1.5N-水酸化ナトリウム溶液10mlを加え、80℃の水浴中で30分間還流する。冷却後、分液ロートに移し、10%塩化ナトリウム溶液100mlを加え、ジエチルエーテル50mlで洗浄する。水相に4N-塩酸5mlを加え酸性にした後、酢酸エチル50mlで2回抽出し、脱水、乾固する。残留物にアセトン3ml、30%炭酸カリウム溶液30 μ l、5%PFBBBrアセトン溶液250 μ lを加え、一夜放置する。反応物をヘキサンで抽出し、10%塩化ナトリウム溶液で洗浄後、脱水し濃縮、内部標準物質を添加し定容したものをGC/MSで測定する。

穀類、豆類、抹茶以外の茶は7. 1と同様に操作したものをを用いて分析する。

2. 6. 3 アセフェート、メタミドホス

試料10gをホモジナイザーカップに採り、無水硫酸ナトリウム150gを加え攪拌し、脱水する。これに酢酸エチル150mlを加え、5分間攪拌し抽出し、GFPろ紙を用いて吸引

ろ過し、エバポレータで濃縮乾固する。これを酢酸エチル 10ml で溶解し、分液ロートに移し、精製水 10ml を加え、静かに振とうする。放置し分離後、水相を取り、エバポレータで濃縮乾固し、内部標準物質を加え 5%酢酸含有アセトン 5ml に溶解したものを GC-FPD、GC/MS で測定する。

2. 6. 4 錫化合物 (酸化フェンブタズ、シヘキサチン)

野菜、果実：20g をホモジナイザーカップに採り、20%アスコルビン酸ナトリウム溶液 2ml、無水硫酸ナトリウム 10g を加え、1%酢酸含有アセトン 80ml で 2 回抽出し、エバポレータで濃縮乾固する。濃縮物を 10%塩化ナトリウム溶液 100ml で分液ロートに移し、ヘキサン 50ml で 2 回抽出し、脱水後、濃縮乾固する。これをエーテル 5ml で溶解し、このうちの 1ml を分取し n-プロピルマグネシウムブロミドを加え、20 分間放置し、プロピル化する。過剰の試薬を分解するため、0.5M-硫酸 10ml を加えて分解し、ヘキサンで抽出し、脱水後、エバポレータで濃縮乾固する。これをヘキサン 2ml で溶解し、フロリジルミニカラムに負荷し、ヘキサン 10ml で洗浄後、1%エーテル含有ヘキサン 10ml で溶出し、濃縮乾固する。ヘキサン 2ml で溶解し内部標準物質を加え、GC/MS で定量する。

穀類、豆類は 10g を採り、精製水 10ml を加え、30 分間放置後、同様に操作する。

2. 6. 5 イマザリル、アミトラズ、ジフェニルアミン

野菜、果実等：遠心分離管に試料 15g を採り、5N-水酸化ナトリウム溶液 4ml を加え、アセトン 100ml、50ml を用いてポリトロンホモジナイザーで抽出する。これをエバポレータで濃縮し、けい藻土カラムに負荷し、10 分間放置し、酢酸エチル 100ml で溶出する。これを濃縮する。脂質の多い試料はアセトニトリル分配を行い、内部標準物質を加え、アセトンで 5ml に定容し、GC-NPD で測定する。

穀類、豆類は試料 10g を採り、精製水 15ml を加え、2 時間放置し、同様に操作する。

2. 6. 6 キャプタン、ダイホルタン等

この方法で 5 種類の農薬を分析している。

予め試料に 10%のリン酸を加えて、ホモジナイズした試料 20g を採り、ポリトロンホモジナイザーを用いてアセトン 100ml、50ml で抽出する。これをエバポレータで約 30ml まで濃縮後、分液ロートに移し、10%塩化ナトリウム溶液 100ml を加え、ヘキサン 50ml で 2 回抽出し、脱水、エバポレータで濃縮乾固する。脂質の多い試料の場合はアセトニトリル分配を行う。濃縮乾固した、残留物をヘキサンに溶解し、内径 1.5cm のガラスカラムに活性化したフロリジル 10g をヘキサンで充填したカラムに負荷し、ヘキサン 100ml を流して洗浄後、10%アセトン含有ヘキサン 70ml で溶出し、濃縮し内部標準物質を加え 5ml に定容し、GC-ECD、GC/MS で測定する。

2. 7 分析に当たっての問題点等

フタルイミド系殺菌剤であるキャプタンやダイホルタンはホモジナイズ時に作物中の-SH 化合物と反応するため、リン酸を加え、この反応を阻止している。しかし、ジクロフルアニドは小麦やキュウリではリン酸の他に AgNO₃ を加えてホモジナイズしないと阻止できない。タマネギの場合は、AgNO₃ 濃度を高くしても満足できる結果は得られにくい。タマネギ、ネギ、ニンニク、ニラなどの有機イオウを多く含む農産物の場合は -20℃の低温で凍結後、酸性条件にして酵素活性を抑制しながらホモジナイズする。その他

には、NaBH₄ や L-システイン塩酸塩を添加して妨害を抑制したり分解を防止する方法がある。また、エトキサゾールやアミトラズのように酸性で不安定な農薬の場合は中性やアルカリ性で抽出している。

溶媒抽出した抽出液を濃縮する際、メソミル等の揮発性の高い農薬は揮散しやすいので2%PEGのアセトン溶液を加え濃縮する必要がある。

熱に不安定な農薬の場合は GC のインサート温度を低めにして測定しなければならない。また、デルタメトリンは GC のインサートで分解シトラロメトリンに変化するため、検出された場合は両者を分離し、確認している。

3. 農薬の検出状況

輸入農産物は厚生労働省検疫所や地方衛生研究所等で、国内産農産物は地方衛生研究所、保健所等で検査が行われている。長野県では平成7年以降人員を増強して、残留農薬検査を実施している。ここでは、当県での検査結果について述べる。

3. 1 輸入農産物

平成13年度に県内で流通している輸入農産物22種、加工品1種計76検体について残留農薬検査を実施した。その結果、23検体(30.2%)から農薬が検出され、検出農薬は延べ45農薬であり、検査した農薬の全項目数8741に対して0.51%の検出率であった。検出された農薬はイマザリル、クロルピリホス、2,4-D、フェンプロパトリン、ピテルタノール等であった。表2に概要を示した。平成7年度から13年度の間に検出された農産物は穀類、豆類が10～20%の検出率、仁果果実(100%)、柑橘類(75.2%)、核果果実(66.7%)と国内産農産物とほぼ同じ検出率を示したが、野菜類では20%台と国内産の半分程度の検出率であった。

表2 輸入農産物から検出された農薬と農産物(平成13年度)

農薬名	検体数	検出範囲	農産物名
イマザリル	14	0.16～1.8	オレンジ(4)、レモン(4)、グレープフルーツ(5)、ハインアップル(1)
クロルピリホス	9	0.012～0.39	レモン(2)、オレンジ(3)、グレープフルーツ(2)、バナナ(2)
2,4-D	8	0.014～1.1	レモン(2)、グレープフルーツ(4)、オレンジ(2)
フェンプロパトリン	3	0.010～0.045	グレープフルーツ(3)
ピテルタノール	2	0.033～0.11	バナナ(2)
イプロジオン	2	0.34～1.2	バナナ(1)、ブドウ(1)
トリアジメホン	2	0.035～0.045	ハインアップル(2)
カルバリル	2	0.062～1.5	レモン(1)、オレンジ(1)
ミクロブタニル	1	0.035	オウトウ
ジフェニルアミン	1	0.048	マンゴース
マラチオン	1	0.014	オレンジ

今年度はグレープフルーツからイマザリルが、オレンジからクロルピリホスが基準値を越えて検出された。

3. 2 国内産農産物

平成 13 年度に県内で流通している国内産農産物 33 種類 84 検体について残留農薬検査を行った。農薬が検出された検体は 29 検体で、全検体の 34.5%で、検出された農薬の延べ数は 58 で農薬全項目 9697 に対する検出率は 0.60%であった。検出された農薬はフェンバレレート、アセフェート、メタミドホス、BPPS、フルバリネートなど 25 種類であった。基準値を超過したのはチンゲンサイ 1 検体で、フェンバレレート、フルバリネート、アセフェートで超過していた。表 3 に概要を示す。また、平成 7 年度から 13 年度の間に農薬の検出率の高かったのは仁果果実(78.3%)、柑橘類(70%)、核果果実(64.6%)の順であり、低いものでは穀類(5.3%)、芋類(12.9%)、ゆり科野菜(15.9%)の順で、野菜類は概ね 30～40%台であった。

表 3 国内産農産物から検出された農薬と農産物 (平成 13 年度)

農薬名	検出数	検出範囲	農産物名
フェンバレレート	7	0.020～2.1	チンゲンサイ(5)、ハクサイ(2)
アセフェート	6	0.06～8.9	チンゲンサイ(5)、セロリ(1)
メタミドホス	5	0.09～2.2	チンゲンサイ(5)
BPPS	5	0.038～0.2	リンゴ(3)、ハクサク(2)
カルバリル	5	0.014～0.11	リンゴ(3)、セロリ(1)、トマト(1)
フルバリネート	3	0.43～1.9	チンゲンサイ(3)
キャプタン	3	0.053～0.64	リンゴ(2)、ブドウ(1)
クロタロニル	3	0.04～0.15	チンゲンサイ(1)、パセリ(1)、トマト(1)
メチダチオン	2	0.043～0.12	ハクサク(2)
クロピリホス	2	0.010～0.01	リンゴ(1)、ハクサク(1)
テブフェンピラト	2	0.095～0.77	ピーマン(1)、イチゴ(1)
フェンプロパトリン	2	0.029～0.42	ナシ(1)、苺(1)
酸化フェンプロタス	2	0.083～2.3	ピーマン(1)、ナシ(1)
ダイアジノン	1	0.012	ナシ
ピタルタノール	1	0.048	ウメ
シペルメトリン	1	0.076	苺
ジコホル	1	0.038	イチゴ
フェントエート	1	0.015	ダイコン
マラチオン	1	0.10	セロリ
クロルフェンピホス	1	0.050	パセリ
メコプロップ	1	0.005	セロリ

今年度はナシから無登録農薬のダイホルタンが検出され、レタスから殺菌剤のプロシミドンが基準値を超えて検出された。また、梅からは BHC が検出されたため、現場の調査を実施したが、原因究明には至らなかった。更に、加工食品で残留基準値は設定されていないが、異臭があるとして返品されてきた漬物からプロチオホスと 2,4-ジクロロフェノールが検出された。この原因はプロチオホスが分解し 2,4-ジクロロフェノールが生成したため異臭を生じたものと考えられた。

4. 終わりに

今年度、アジア産農産物から残留基準値を越える農薬が頻繁に検出され、大きな社会問題となっている。消費者に安全、安心な食品を確保するため、農産物の残留農薬の実体等を早急に把握し、情報提供をする必要がある。

残留農薬分析法としては、個々の農薬及びその分解物や代謝物のみを分析する方法と、多くの農薬を一斉に分析する方法がある。残留基準値の設定されている農薬を分析する際、国内産農産物の場合、防除歴から使用農薬の情報が得られ、分析対象農薬を絞りやすい。しかし、輸入農産物の場合は、農産物によってポストハーベスト農薬の情報が得られる程度で、使用された農薬の情報が得られないのが実状である。単一分析法で残留農薬を分析することは、時間、コスト、労力面から実用的でない。従って、多成分同時分析が必要になる。しかし、残留基準値の設定されている農薬の中には、極性が高く水溶性の物質、酸性や塩基性物質、熱に不安定な物質、酵素により分解する物質、光により分解する物質、更には難揮発性物質等があり、短時間で多数の農薬を効率よくまた、精度良く分析することを困難にしている。現在、厚生労働省で纏め上げた残留農薬一斉分析法が使用されているが、この分析法では測定出来ない農薬が数多くある上に、分析にある程度時間が必要であり、分析結果が出たときにはすでに農産物が消費された後で市場に残っていない場合が多い。そこで、この方法を更に改良し、短時間で測定が終了出来るように再構築する必要がある。また、今後はLC/MSによる一斉分析法を検討し、GCで測定が困難な、難揮発性農薬や熱に不安定な農薬の一斉分析法を構築する必要がある。更に、定量性に若干問題はあがるがSPME法やELISA法を用いたスクリーニング法も検討に値すると思われる。

動物性食品中の有機塩素系化合物の分析

東京都立衛生研究所 生活科学部 乳肉衛生研究科 堀井昭三

1. はじめに

POPs(残留性有機汚染物質, persistent organic pollutants)とは、有害性を持ち、自然界で分解しにくく、食物連鎖の過程で生物濃縮し易いうえ、大気によって長距離を移動しやすく、はるか離れた地域でも環境やヒトの健康に悪影響を与える有機化合物であり、12物質が指定された。これら12物質のうち、クロルデン、トキサフェン、HCB(ヘキサクロロベンゼン)、PCBs(ポリ塩化ビフェニル)、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロール、マイレックスの9物質は製造使用の原則禁止、DDTはマラリア防御に限定しその他は禁止、ダイオキシン、ジベンゾフランは非意図的生成物につき排出を削減することが、本年12月の国連環境会議で決定される。さらにPBB(ヘキサプロモビフェニル)、クロルデコン、HCH(BHCヘキサクロロシクロヘキサン)、PAHs(多環芳香族炭化水素類 polycyclic aromatic hydrocarbons)の4物質も加えられる動きにある。また、12(もしくは16)種類のPOPsは、内分泌攪乱化学物質でもある。しかし、POPsの中でトキサフェンとマイレックスは国内での使用実績が無いためもあり、我国においては分析されることが殆ど無い。残りの10物質と今後POPsに加えられる可能性のあるHCHの11物質は、その定義通り動物性食品に残留する懸念がある。POPsではないがCNP(ジフェニルエーテル系除草剤、クロロニトロフェン)PCP(ペンタクロロフェノール)2,4-D(2,4-ジクロロフェノキシ酢酸)はその化学構造上、不純物としてダイオキシンを含むこともあり国内で分析されることが多い。このため、本項ではトキサフェンとマイレックスを除いたPOPsとHCHに3群の除草剤(CNP, PCP, 2,4-D)について述べる。

2. 有機塩素系化合物

2-1. HCH

HCHは、ベンゼンを塩素化し合成されたことから以前はBHCと言われたが、その後作られたHCB(ヘキサクロロベンゼン)と紛らわしいこともあり、HCHと構造に基づく名称で称されるようになった。HCHは4種の主たる異性体($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)からなり、殺虫成分はリンデンと称される γ 体のみであり、欧米諸国の製品はリンデンのみからなっていたが、日本ではクルードな工業品が商品となったことと β 体が他の異性体より生物濃縮され易いため、我国におけるHCH残留は β 体が問題となった。

2.2. DDT

DDTの化合物名は1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl) ethaneである。Silent Springでは鳥類の卵殻を薄くし、Our Stolen Futureではワニのペニスの短小化する原因物質の一つとして指摘された。 p,p' 体と o,p' 体が存在するが、 o,p' 体は存在量も少なく分解代謝されやすいため、現在の残留分析の対象から除外されることが多い。また代謝物質

表 1. 有機塩素系化合物に関する年表

1821	PCB合成・独シュミット等
1929	PCB製造開始(米)
1938	Müller DDTの殺虫効果発見
1942	HCH(BHC)の殺虫効果発見
1943	DDTの大量生産開始
1944	2,4-Dの除草効果発見
1948	2,4,5-Tの農薬登録
1955	ペーリングガム・インゲルハイム社の労働者にクロロアケネ発生を報告K.シュルツ
1957	PCP農薬登録 クロロアケネの原因は2,4,5-T中のダイオキシンと確認
1962	Silent Spring (沈黙の春) Rachel Carson
1962	ベトナムでオレンジ剤(2,4-D, 2,4,5-T混合剤)による枯葉作戦開始
1965	CNP農薬登録
1968	カネミ油症事件
1971	HCH使用禁止
1972	PCB生産中止(特定化学物質指定は1974)
1976	イタリア・セベソ農薬工場爆発(ダイオキシン飛散)
1979	HCB 特定化学物質指定
1981	DDT, Aldrin, Endrin, Dieldrin, Heptachlor 特定化学物質指定
1986	Chlordane 特定化学物質指定
1990	PCP 農薬登録失効
1994	CNP使用中止
1996	Our Stolen Future(奪われし未来) Theo Colborn, Dianne Dumanoski, John Peterson Myers
1999	ベルギー産鶏肉のダイオキシン汚染

である DDD, DDT を含め総 DDT で表現されることが多い。一方、長山らは母乳中 DDT の免疫系への関与と甲状腺機能への影響を認めている(1)。すなわち、母乳からの DDT 摂取量が多くなると、乳児の血液中の成熟 T 細胞とヘルパー T 細胞の割合が減少する傾向とチロキシン等 2 種類の甲状腺ホルモンが減少する傾向が認められたのである。また DDT は POPs の中で、マラリア防御のために、蚊を退治する目的での使用に限定され、唯一使用制限処置が取られている。

2-3. クロルデン

国内では 1950 年に農薬登録され 1969 年に登録が失効したが、白蟻駆除の目的で 1986 年まで家屋や材木に使用された。8 塩素化物のトランスクロルデン(t-Chlordane, t-C)、シスクロルデン(c-C)および代謝物のオキシクロルデン(o-C)と 9 塩素化物のシノナクロール(c-N)、トランスノナクロール(t-N)を合わせ総クロルデン(T-chlordane)として表されることが多い。製品としてのクロルデンは、c-C, t-C, c-N, t-N 以外にも 7 塩素化物であるヘプタクロルや 6 塩素化物のクロルディーンも含んでいる。

2-4. ディルドリン, アルドリン, エンドリン

これら三剤は環状ジェン剤やドリソ剤とも称されている。エンドリンが環境生物や動物食品から検出される例は無く、またアルドリンは生体中で代謝されディルドリンになることからディルドリンにアルドリンを含めた値とし合わせて計算されることが多い。ドリソ三剤は 1954 年に農薬登録され 1981 年に使用が禁止された。ディルドリンは農薬以外に白蟻駆除剤としても使用された。

2-5. ヘプタクロール, ヘプタクロルエポキサイド

構造的にはディルドリンやクロルデンに近く代謝体がヘプタクロルエポキサイドであり、残留値の計算には両者を足して求める。1972 年に登録が失効している。

2-6. CNP, NIP

CNP の塩素一つ少ないのが NIP (ニトロフェソ) であり共にジフェニルエーテル系除草剤であるが、CNP だけは内分泌攪乱化学物質とされていない。CNP, NIP 等は農薬製剤中に不純物としてダイオキシン類(1,3,6,8-TeCDD, 1,3,7,9-TeCDD が主)を含んでいるが、使用禁止処置は胆のうガソを発生させる疑いのため取られた。市販 CNP 製剤がダイオキシソを含有していると指摘されてから、メーカーは製法上の改善をしダイオキシソの含有量は年々減少した。

2-7. PCP

PCP はフェノール系除草剤であり、農薬製剤中に不純物としてダイオキシン類(8 塩素化ダイオキシソ, OCDD が主)を含んでいる。

2-8. 2,4-D, 2,4,5-T

ともにフェノキシ酢酸系除草剤であり、製剤中に不純物としてダイオキシンを含んでいる。2,4-D は 1944 年にアメリカで開発されたホルモン型の選択性除草剤でイネ科の作物には害作用が少ないので、日本では水田に使用された。さらに 2,4-D は魚毒性を示すほか妨礙作用を有することから一時期、ポストハーベストとしてアメリカで日本向けレモンに使用された。2,4,5-T (トリクロロフェノキシ酢酸)は製造工場の労働者にクロロアケネ(塩素瘦瘠)等の傷害を出現させた。2,4,5-T は 1975 年登録が失効した。2,4-D, 2,4,5-T とも動物性食品への残留は殆どみられない。ベトナム戦争でアメリカ軍が枯葉剤として使用したことは有名である。

2-9 PCBs

PCBs によるカネミ油症事件が 1968 年に起きその後、使用が禁止されたが、依然密封系であるコンデンサーやトランスに使用されている。このため放置されたトランスからの遺漏や回収した PCBs の処置が近年問題となっている。密封系以外の使用、製造、輸入は 1974 年に禁止された。PCBs の中には、現在ダイオキシン類とされている Co-PCBs (コプラナー PCBs) と PCDFs (ポリ塩化ジベンゾフラン)が少量ではあるが含まれている。カネミ油症では、胎児死亡率の増加、出生児の発育抑制と皮膚の色素沈着、流産発生率の増加等の報告がある。現在、その毒性は PCBs そのものよりも混在していた PCDFs (ポリ塩化ジベンゾフラン)や Co-PCBs (コプラナー PCBs) によるものであるとされている。

2-10. ダイオキシン類

ダイオキシン類とは 210 種類からなる PCDDs (ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン) と PCDFs に 12 種類の Co-PCBs (ノンオルソとモノオルソ) を合わせた化合物群の総称である。各異性体(cogener)の TEF (毒性等価係数) を乗じた TEQ (毒性等価等量) の和で表される。PCDDs, PCDFs の起源の殆ど (約 90%) が焼却に伴うものであるが (下表), その他前述のように農薬中の不純物, パルプの漂白や金属精錬に伴うもの等, 非意図的により発生したものである。Co-PCBs の一部も燃焼に伴い発生する。

毒性等価係数 (WHO, 1997)

PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1	Non-ortho-PCBs	3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0001
	1,2,3,7,8-PeCDD	1		3,3,4,4'-TeCB(#77)	0.0001
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1		3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1		3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.01
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	Mono-ortho-PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.0001
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01		2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.0005
	OCDD	0.0001		2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.0001
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1		2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.0001
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05		2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.0005
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.0005	
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.00001	
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.0001	
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1			
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1			
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01			
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01			
	OCDF	0.0001			

ダイオキシン類推計排出量(平成11年)

	推計排出量 g-TEQ/年	構成比(%)
廃棄物処理分野	2,320-2,522	88.4-89.4
一般廃棄物焼却施設	1,350	
産業廃棄物焼却施設	690	
小型廃棄物焼却施設	279-481	
産業分野	293	10.4-11.2
製鋼用電気炉	141.5	
鉄鋼業 焼結工程	101.3	
亜鉛回収業	18.4	
アルミニウム合金製造業	13.6	
その他の業種	18	
その他(火葬場, タニコ, 自動車)	342-612	0.1-0.2

上に TEF の表を示した。PCDD/DF についていえば、TEF の与えられた congener は全て 2,3,7,8 がらみのものである。すべて塩素で埋まった 8 塩素化ダイオキシンは、最強の毒性物質と称される 2,3,7,8-TeCDD に比べ 10,000 分の 1 しか毒性が無いことになる。Co-PCBs では #167 の 2,3',4,4',5,5'-HxCB はそれよりさらに一桁低い毒性しかないのである。

3. 有機塩素系化合物農薬の分析

3-1. 有機塩素系農薬の分析

牛肉 50g を細切後、ヘキサン洗浄水 50mL を加えホモジナイズする。これにアセトン/ヘキサン混液(1:2) 150mL を加えさらにホモジナイズ後、遠心(2,500rpm, 10min)する。残渣にさらに同じ混液100mLを加え同一操作を繰り返す。上清を合わせヘキサン洗浄水100mLで2回洗浄後無水硫酸ナトリウムで脱水、溶媒を溜去し脂肪を精秤する。この脂肪400-500mgを正確に秤取り、シリカゲルドライカラムクロマトグラフィーを行う。すなわち、シリカゲル15gをカラム管に乾式充填したものに、秤取した脂肪を少量のジクロロメタン/石油エーテル(20:80)混液で溶かした後、カラムに負荷する。さらに同じ混液少量で容器を洗い込みながらカラムに移す。カラムからは、この混液(洗液を含め)130mLで溶出させる。溶出液を溜去し、セップ・パックフロリジル(予めヘキサン15mLで洗浄)に少量の5%エーテル含有ヘキサンで移し、この溶液30mLで溶出させ、溶媒を乾固寸前まで溜去し、ヘキサンで2mLに定容、GC試料とする(2)。検出も以前は ECD-GC で行うことが多かったが、現在は GC/MS で行うことが多い。この分析は 2-1 の HCH から 2-6 の NIP まで適用できる。

3-1-1. PCP の分析

試料 20g にメタノール 100mL を加えホモジナイズ後遠心分離(3,000rpm, 20min)する。残渣はもう一度メタノール抽出し、上清を合わせヘキサン 30mL で二度洗浄しヘキサン層は捨てる。メタノール層(下層)を5%食塩水を500mL入れた分液ロート(1L)に移し濃塩酸 1mL 加え、ジクロロメタン 50mL で2回抽出する。ジクロロメタン層は無水硫酸ナトリウムで脱水後 0.5mL 位まで濃縮する。濃縮液は5%含水シリカゲル(15g)カラムに(少量のジクロロメタンで容器を洗いこむ)負荷し、ヘキサン 100mL でカラムを洗浄後(ヘキサン分画は捨てる)アセトン 100mL で溶出させる。アセトン分画は無水硫酸ナトリウムで脱水後 0.5mL 程に濃縮後、BSTFA [N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide] を 200 μ L 加え室温一時間放置、誘導体化し測定用試料とする(3)。

3-1-2. 2,4-D, 2,4,5-T の分析

試料(10-25g)に内標準液、1mol/L 水酸化ナトリウム/アセトン(1:9) 30mL 加えホモジネートし遠心分離し(3,000rpm, 10min)、残渣はさらに2回抽出後、上清を合わせ濃縮する(アセトンをほぼ溜去)。メタノール 5mL, 1mol/L 水酸化ナトリウム溶液 10mL を加え、70 °C 15 分還流(アルカリ分解)する。ジクロロメタン 30mL を加え振盪後ジクロロメタン層は捨てる。水層を20%塩酸で pH2 にし、20%ジクロロメタン/ヘキサン混液 50mL で3回抽出する。抽出液を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後溶媒を溜去し、ジアゾメタンでメチルエステル化(室温一時間)する。溶媒を溜去し第二内標準液(フェナントレン-d10)を加え測定用試料とする(3)。

3.2. PCBs の分析

試料 20g に 1mol/L の KOH エタノール溶液 50mL を入れ、還流冷却器を付け沸騰水浴上一時間アルカリ分解する。室温に冷却後残渣や容器をヘキサン 50mL で洗い込みながら、分液ロートに移し、ヘキサン洗浄水 50mL 加え振盪する。水層にヘキサン 50mL

を加えさらに2回振盪を繰り返しヘキサン層を合わせる。ヘキサン層はヘキサン洗浄水70mLで2回洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水し約5mLまで濃縮する。フロリジルカラム(フロリジル60-120 mesh, 130℃で一夜活性化したもの10gを湿式充填し無水硫酸ナトリウム5gで積層したもの)に濃縮液を移す。容器を少量のヘキサンで洗い、洗液もカラムに入れた後、ヘキサン100mLでPCBsを溶出させ、溶媒を濃縮しECD-GC(もしくはGC/MS)試料とする(4)。

3-3. ダイオキシン類の分析

ダイオキシン類にはPCDDs, PCDFsのほかCo-PCBsも含まれる。カラムによる分画を除けば前処理操作はどの試料でもほぼ同じである。農薬, PCBs同様種々のバリエーションがあるが、ここでは演者らが母乳分析に改良した方法を述べる。母乳50mLにサロゲート化合物(PCDDs, PCDFs:2 ng/kg Co-PCBs:10ng/kg, OCDD, OCDF:4ng/kg各100 μ L)を入れ、飽和硫酸ナトリウム溶液10mL, エタノール75mL, エチルエーテル50mL, ヘキサン50mLを加え順次振盪抽出する。さらに下層をヘキサン50mLで2回抽出する。上層を合わせ、20%食塩水50mLで洗浄し、さらに10%同溶液50ml, 5%同溶液50mlで洗浄する。無水硫酸ナトリウムで脱水、予め重量を測定した容器に受け、溶媒を留去し脂肪重量を測定する。脂肪はヘキサン100mLで別の分液ロートに移し硫酸25mL加える。一夜静置し、ヘキサン層にさらに硫酸25mLを加え軽く振る。ヘキサン層はさらに硫酸層が変色しなくなるまで硫酸処理を繰り返す(普通4-5回)。上層(ヘキサン層)は精製水(予めヘキサンで洗浄)50mLで中性になるまで洗浄し(5,6回)無水硫酸ナトリウムで脱水し、約0.5mLまで溶媒を濃縮する。活性炭カラムの上にシリカゲルカラムを連結し連結カラムとする。濃縮液を少量のヘキサンでシリカゲルカラム(上の連結カラム)に移し、ヘキサン80mLを流出させる。次に連結カラムからシリカゲルカラムをはずす。下段の活性炭カラムに、ジクロロメタン/ヘキサン(20:80,v/v)80mLを流しモノオルソCo-PCBs分画を溶出させる。続いて活性炭にトルエン250mLを流し、PCDDs, PCDFs, ノンオルソCo-PCBs分画を溶出させる。各分画を濃縮しサンプル瓶に移しシリンジスパイク(13Cラベル1,2,3,4-TCDD, 2,3',4,5-TCB)を加え最終的に50 μ Lにする。サンプル1 μ Lは分解能10,000以上のHRGC/HRMSで分析する(5)。肉、魚などの場合PCBsで述べたアルカリ分解を最初に行う。シリカゲルカラムも今回のような通常のシリカゲルではなく硫酸やアルカリ含有のシリカゲルを多層に積み重ねたものを用いさらにアルミナカラムを使用する場合が普通である。今回は、アルカリ分解や多層シリカゲルカラムやアルミナカラムを使用せずに分析する方法を紹介した。ダイオキシン類の分析で必ず守らなければならないことは、サロゲート化合物を添加することと測定は、分解能一万以上を有するHRGC/HRMSで行うことの二点であると言っても過言ではない。焼却場の灰等の高濃度のもの以外、ダイオキシン類の分析は極微量な分析であるから、精製の手段も限られてくる。PCBsや農薬と同じくASE(加速溶媒抽出accelerated solvent extraction)を使用する抽出や、活性炭カラムによる精製をHPLCで行うなど自動化による方法もいくつか試みられている。

3-4. 有機塩素系化合物分析の総括

有機塩素系農薬, PCBs, ダイオキシン類の全てに言えることであるが, 残留分析は, 動物性食品に限らず, 分析対象化合物の存在量, 求められる濃度 (ppm なのか ppb なのか ppt までなのか) 妨害物質の有無, 量, 種類により抽出から精製の手段, 内容まで大きく左右される. 農薬でも極微量の分析が求められれば, アルカリ分解や硫酸処理は有効 (分解しない前提で) であろう. このほか成績を出すまでの期間, 処理件数, 人手, 予算など分析以外の重要問題も当然ながら存在する.

鶏卵 10g に食塩 2g と 19.3mL のアセトニトリルを加え遠心後上の 10 μ L をイオントラップ型の GC/MS/MS に注入するだけで, 何ら精製することなく農薬の一部が 10ppb レベルで分析可能であると S.J.Lehotay 等は報告しているので興味をお持ちの方は是非ご覧いただきたい(6).

抽出の自動化も ASE のほか SFE (超臨界流体抽出 supercritical fluid extraction) MAE (microwave-assisted extraction) 等があるが, これらの比較や内容についての総説も E.Björklund 等により PCBs を例に取り上げ書かれているので, こちらも興味をお持ちの方は是非ご覧いただきたい(7). 精製の GPC (gel permeation chromatography) による自動化は現在では多く行われ日常化している.

4. 動物食品中への残留例

4-1. 動物性食品

肉, 魚, 卵, 乳製品等の動物性食品は, つい半世紀ほど前までは, 日本人にとりハレの日に摂る御馳走であった. 飽食の時代の今日, これら動物性食品は御馳走ではなく日常食になり, 多くの人が毎日のように摂っている. 「アブラののった」で旨さを表すように多くの動物性食品は脂肪に富むため, 脂溶性である有機塩素系化合物を蓄積し易い食品でもある. 動物性食品に蓄積し易い有機塩素系化合物とは, 有機塩素系農薬, PCBs, ダイオキシン類等である. いずれも内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン) と POPs に指定されている一連の化合物である. 農薬の場合, 動物性食品で残留が問題になるのは, 有機塩素系に限られる. 他の有機燐系, カーバメイト系, ピレスロイド系, 尿素系, 複素環系等が残留する可能性は無視出来し, これら非有機塩素系農薬は事故的なことでは残留しない.

4-2. 暫定基準

許容される残留量を国と FAO/WHO は示している. 動物性食品に残留基準値が設定されているものはあまり多くない. これは対象となる食品と農薬の両方ともである. 有機リン系, カーバメイト系, ピレスロイド系農薬は POPs でないため, 設定する意味は無いが, POPs に指定されていても, HCH, DDT, デルドリンは魚には設定されていない. 卵は PCBs 以外何も設定されていない. 食肉も輸入食肉に限り, DDT, デルドリン, ヘプタクロルエポキシサイドにのみ設定されているが, 国産食肉には設定されていない. 日本では HCB はどの動物性食品にも設定されていない等取り上げてい

けばきりが無く、ほんの一部に設定されているだけである。

農薬の残留基準値 (ppm)

牛乳	β-BHC(β-HCH)	0.2	全乳
	T-DDT	0.05	全乳
	Dieldrin	0.005	全乳
輸入食肉	T-DDT	5	脂肪
	Dieldrin	0.2	脂肪
	Heptachlor (epoxideを含む)	0.2	脂肪
い貝	Dieldrin	0.1	湿重量

FAO/WHO残留農薬基準 (ppm, Fat)

	対象	最大残留基準
BHC(リンデンとして)	畜肉	2
	食鳥肉	0.7
T-DDT	畜肉, 食鳥肉	7
Dieldrin (Aldrinを含む)	畜肉	0.2
Heptachlor (epoxide含む)	畜肉, 食鳥肉	0.2
HCB	畜肉, 食鳥肉	1

Codex alimentarius V.XIII Ed.2 Codex Maximum Limits for pesticide Residues, 1986

PCBの暫定規制値 (ppm)

魚介類		
遠洋沖合	0.5	可食部
内海内湾, 内水面	3	可食部
牛乳	0.1	全乳
乳製品	1	全量
育児用粉乳	0.2	全量
肉類	0.5	全量
卵類	0.2	全量
容器包装	5	

設定対象食品と化合物の少ない中から DDT を例にしてみる。国の基準によれば、輸入食肉は 5ppm まで (脂肪 1g 当たり) DDT が残留しても良いことになるが、この値は牛乳に比べ (全乳で 0.05ppm であるから、乳脂肪 5% と仮定すると脂肪 1g 当たり 1ppm) 少し高めに思われるが、牛乳と牛肉の摂取量を比較してみても、また FAO/WHO の値と比較してもほぼ妥当な値であると推察される。

4.3. 市販動物食品中の残留例

4.3-1. 国産品への残留

市販品への残留例は多く報告されているが、残留問題が社会的問題となった 1970 年代初頭に比べ、いずれの化合物も減少傾向にある。この現象を福岡市における牛乳 (8) と東京湾のスズキの PCBs 濃度の変化 (9) を例に述べる。福岡市の牛乳中 PCBs 濃

1973	74	75	76	77	78	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
1.02	2.00	1.60	1.03	1.07	0.59	0.18	0.88	0.46	0.25	0.40	0.30	0.37

福岡市の牛乳中 PCBs; 上段: 年度, 下段: PCBs 濃度, 全乳中 ppb

1984	85	86	87	89	90	91	92
0.49	0.59	0.39	0.35	0.35	0.19	0.12	0.27

東京湾のスズキ中 PCBs; 下段: PCBs 濃度, 湿重量 ppm

度は、1973 年に 1.02ppb、翌 74 年には最高で 2ppb あったものが 87 年には 1/5 程度まで減少している。東京湾のスズキ中 PCBs も 1985 年に 0.6ppm 近かったものが 92 年には

魚介類中のPCBs (京都市1999, 可食部 ppm)

	検体数	検出数	最小	最大	平均
遠洋沖合	15	11 (73.3)	0.01	0.05	0.03
内海内湾	65	50 (76.9)	0.01	0.69	0.05

京都市衛公研年報 No.67, 2001より抜粋

東京湾の魚介類(横浜市1997*可食部ppb)

	T-HCH	T-DDT	Dieldrin	T-Chlordan*
アサリ	ND	0.25	0.22	ND
イシモチ	0.29	14	0.70	0.012
キス	ND	2.0	0.07	ND
コノシロ	1.48	14	2.3	0.014
スマイカ	ND	0.23	ND	ND

*漁獲年 **ppm 横浜衛研年報 38,103-106,1999

半分以下に減少している。99年度の京都市の調査では遠洋沖合 15 検体の平均が 0.03ppm, 内海湾 5 検体の平均が 0.05ppm (いずれも可食部湿重量) と調査対象海域が異なるが減少傾向にあることがうかがえる。ただ内海湾産のもので、0.69ppm 残留している例もあり, 減少傾向にあるとはいえ継続して監視していく必要性がうかがえる。横浜市の 97 年の東京湾の農薬の値も最も残留量の多い T-DDT でも 14ppb にすぎず, PCBs 同様以前に比べ減少傾向がみられる。

4-3-2. 輸出品, 外国品の残留

日本では, 食糧の輸入が進み, カロリーベースでその自給率は 40%を切っているのが現状であり, 飽食の時代, グルメブームの昨今この流れは止まらず動物性食品の多くが輸入され続けている。

国別食肉中農薬残留量(1994-97, ppm Fat)

種類	生産国	T-HCH	T-DDT
牛肉	日本	0.0079(9/14)	0.0063(12/14)
	アメリカ	0.0023(6/40)	0.0085(32/40)
	オーストラリア	0.0028(11/42)	0.0052(23/42)
豚肉	日本	0.0027(2/7)	0.0048(5/7)
	韓国	0.0055(4/5)	0.0098(5/5)
	台湾	0.0035(3/5)	0.0043(3/5)
	アメリカ	0.0022(1/9)	0.0015(4/9)
鶏肉	日本	0.0036(8/11)	0.0054(9/11)

福岡市保環研報, V23, 1998

エジプトの魚の農薬(ppm, Fat)

	T-HCH	T-DDT	p,p'-DDE	HeptChl
Min	0.211	0.172	0.044	0.398
Max	8.708	14.127	12.932	0.398
Mean	2.795	5.868	4.448	0.398
Frequency	5	12	12	1

ティラピア 6市場から12サンプル

S.M.Dogheim et al. J.AOAC Int. 79(4)949-952(1996)

園田等の調査 (福岡市保環研) を抜粋したものを上の表 (左) に記したが, これによれば国産牛肉中の HCH はアメリカやオーストラリアより高めであった。DDT はアメリカが日本やオーストラリアより高めであった。豚肉では HCH, DDT とも韓国が最も高めであった。鶏肉の残留レベルは牛肉, 豚肉とほぼ同程度であった。韓国の豚肉中の T-DDT の平均残留濃度は, 脂肪 1g 当たり 0.0098 ppm であり検査した 5 検体中 5 検体全てから検出された (10)。さらに園田等は, ①全体の傾向として残留量の最も高い農薬は, DDT で以下 HCH, ディルドリン, ヘプタクロルエポキシサイドの順であった。② DDT の殆どが, p,p'-DDE であり, o,p'体は検出されなかった。③アメリカやオーストラリアでは HCH が殆ど検出されなかったが, アジアの国からは HCH, 特に β-HCH の残留が高かったこと等を報告している。上記右の表は Dogheim *et al.* のエジプトの

ティラピアの調査をまとめたものであるが、これによれば DDT は全 12 検体より平均 5.87ppm 検出している (11)。脂肪ベースなので仮に脂肪 10%とすれば、湿重量当たりでは 0.587ppm であり、前述した横浜のコノシロやイシモチが 0.014ppm であったのと比較すればざっと 42 倍の違いである。エジプト等低緯度諸国では、現在でもマラリア防御のために DDT の使用が許可されているが、そういう影響を受けた結果と推察される。

Residual pesticides in Danish meat (1995, 96)

	DDT	T-HCH	γ -HCH	HCB	Dieldrin
Poultry	12(1/48, 2.1)		4-63(7/73, 9.6)		
Cattle	4-36(70/353, 19.8)	3(2/118, 1.7)	4-12(4/353, 1.1)	3-31(65/353, 18.4)	6-7(2/118, 1.7)
Pigs	4-32(76/360, 21.1)	4(1/120, 0.8)		3-5(3/120, 2.5)	6-8(3/120, 2.5)

ppb. Fat

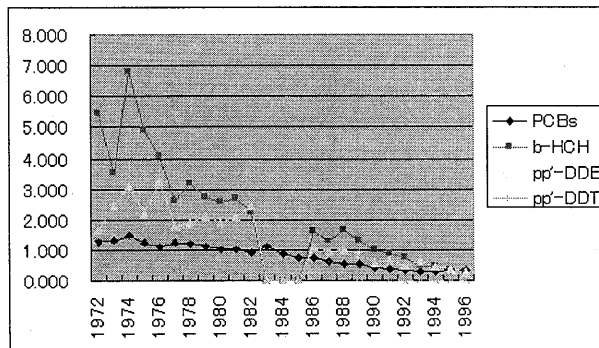
(pos/total, %)

R.K.Juhler et al, JAOAC Int.82(2)337-357(1999)

上に表した R.K.Juhler *et al.* 等の調査 (12) では、DDT は牛肉、豚肉ともほぼ 2 割から 4-36 (32) ppb 検出された。これを、園田等の報告と比較してみると検出量、率ともデンマークのものが低いことが歴然としている。

4-3-3, 母乳への残留

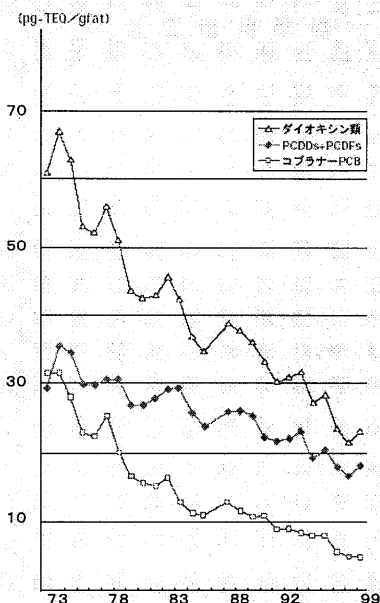
ヒトが食物連鎖の上位にいることは事実である。このため赤ちゃんの大事な食糧である母乳中の残留濃度も気になるところである。



母乳中農薬 & PCBs (大阪府 1972-1996)

上のグラフは、大阪府の初産婦の母乳中有機塩素系化合物濃度の推移である。1972 年から 1996 年までのデータで 83 年から 85 年の農薬を除き 25 年間にわたる貴重なものである (13)。単位は全て脂肪当たりの ppm である。25 年間で母乳中の残留濃度は、4 物質とも減少を続けている。調査開始の 1972 年に β -HCH は 5.4ppm あったが 96 年

には 0.27ppm と 1/20 になっている。一番高濃度の年と低濃度の年の比をみると、PCBs 1.51ppm (74年):0.284ppm(93年) 18.8%, β -HCH 6.8ppm(74年):0.270ppm(96年) 4%, pp'-DDE 3.1ppm(74年):0.264ppm(96年) 8.5%となる。クロルデン(CHL)とヘプタクロルエポキサイド(HCE)は 1986年より調査を開始している。86年から同様に比較すると PCBs 38.7%, β -HCH 16.1%, DDE 23.1%, CHL 51.7%, HCE 22.8%であった。86年以降はそれ以前に比べ減少のしかたが緩慢になってきたことが分かる。



左のグラフはダイオキシンに関する国の関係省庁パンフレット(14)に記載されているものであるが、やはり、大阪府の母乳がデータ之源になっている。図は母乳中のダイオキシン類の1973年から99年にかけての消長を表している。PCDD/DFはなだらかに減少しているが、Co-PCBsは27年間で30(pg-TEQ /g fat)から5~6(同)まで約5から6分の1まで減少している。Co-PCBsの場合 TEQ で表せば、必ず実際の生の存在量とは異なるが、ここに現れた co-PCBs の減少のしかたは、上のグラフの PCBs と類似している。

PCB は 1972年に生産中止され、74年に特定化学物質に指定されたが(表1)、それと呼応するように、母乳中の PCBs も減少し始めているのが分かる。それに比べ PCDD/DF は、ゴミ焼

却炉の改善、パルプ工場への指導、CNP、PCP の使用禁止等行政もそれなりの対応をしてはいるが、どうしても PCB 程急な減少は望めない。

現在でも母乳中ダイオキシン類の濃度は日本では 20(pg-TEQ/g fat) 以上 30(同)未満である。そして母乳中ダイオキシン類の由来の 90-95%は、食事であるとされている。このため、食べ物なかでも肉、魚、乳製品などの動物性食品中の残留量を減らすことが母乳中ダイオキシン類濃度を減らす最も大きな課題である。現在の母乳中ダイオキシン類濃度は、減少しつつあるとはいえ、決して好ましいものではない。しかし、1987年 WHO のワーキンググループが、「母乳中にはダイオキシン類および PCB 類が含まれているが、母乳栄養には乳幼児の健康と発育に関する利点を示す明確な根拠があることから、母乳栄養を奨励し推進すべきである」と述べている。その後、オランダでも日本でも国が同様な見解を出している。母乳中には POPs がそれなりに含まれているのが現実であるが、権威ある機関も述べているよう、母乳栄養を薦めます。

5. おわりに

動物性食品は、POPs が蓄積、残留しやすく、またヒトの好んで食するものです。安心して食するには、微生物学的な面だけでなく、POPs や抗生物質などの化学物質のより少ない安心出来る食品でなければならず、そのために必要とされることの一つがモニタリングである。モニタリングは地味な仕事ではあるが、何事も正しいデータが無いことに始まらないので重要である。

POPs 分析は別段特殊なわけではなく、抽出-精製-測定といった一連のステップは食品成分や食品添加物等の分析と同じである。ただ異なるのは要求されるレベルである。極微量の分析には、分析する条件にもこだわりが求められる。

今「あればいいな」と希望するものの一つに、イムノアフィニティーを利用した精製の段階で使用するカラムがある。一番実用化しているのが、カビ毒の分野であるが、POPs 分析にさいしても適当なものがあればと切望している。どのステップも大事であるが、特に精製が重要と思われるからである。

引用文献

- (1) 長山淳哉；ダイオキシンと環境ホルモン：日本化学会編，東京化学同人，1998.10
- (2) 厚生省生活衛生局乳肉衛生課：衛乳第42号：昭和 62年8月27日
- (3) 環境庁水質保全局：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル，1998.10
- (4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000，金原出版：平成 12年 2月
- (5) S.Horii, T.Sasamoto, H.Otaka, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, In printing
- (6) S.J.Lehotay *et al.* *J. Agric. Food Chem.* 49, 4589-4596, 2001
- (7) E.Björklund *et al.* *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (1) 39-52, 2002
- (8) 久保倉宏一 *et al.*, *福岡市衛試報*, 13, 66-75, 1988
- (9) 植田忠彦 *et al.*, *東京衛研年報*, 44, 115-118, 1993
- (10) 園田 要 *et al.*, *福岡市保環研報*, 23, 105-110, 1998
- (11) S.M.Dogheim *et al.*, *JAOAC Int.*, 79(4), 949-952, 1996
- (12) R.K.Juhler *et al.*, *JAOAC Int.*, 82(2), 337-357, 1999
- (13) 厚生労働省 URL (厚生科学研究「母乳中のダイオキシン類に関する調査」結果概要)
- (14) 環境省 URL

食品用器具・容器包装中の残存化学物質の分析

国立医薬品食品衛生研究所

河村 葉子

1. 食品用器具・容器包装

食品衛生法において、「食品衛生とは、食品、添加物、器具及び容器包装を対象とする飲食に関する衛生をいう」と定めており、器具及び容器包装は食品衛生の3本柱の1つとされている。器具・容器包装とは食品、添加物などと直接接触して使用されるほとんどすべての物品をさしており、対象は極めて広範にわたるが、食品や添加物に比べて一般の関心は低い。しかし、器具及び容器包装に有害な物質が残存していると、接触した食品に移行する可能性が高く、移行するとその物質は食品とともに人の体内へと容易に取り込まれることになる。そのため、器具・容器包装の安全性を確保することは、食品衛生上重要な課題である。

食品衛生法では、器具とは、飲食器、割ぼう具、その他食品又は添加物の採取、製造、加工、調理、貯蔵、運搬、陳列、授受又は摂取の用に供され、かつ、食品又は添加物に直接接触する機械、器具その他のものと定義されている。たとえば、食品や添加物を製造する工場で使用されている食品製造・加工・充填用装置、コンベア、パイプ、タンク、コンテナなど、小売店などで使用されるトレー、かご、はかり、手袋など、さらに飲食店や家庭で使用される調理用具、飲食器などが器具に含まれる。

一方、容器包装とは、食品又は添加物を入れ、又は包んでいる物で、食品又は添加物を授受する場合そのまま引き渡すものと定義されている。すなわち、容器は、食品や添加物を授受するとき、一般には売買するときに、食品や添加物を入れている入れもののことで、ビン、缶、袋、箱、パック、カップ、トレー、チューブ、ふた、コルク栓などである。また、包装とは食品や添加物を売買するときに包んでいるもののことで、包装紙、セロファン紙、ラップフィルムなどである。

このように、食品や添加物を売買するときに入れたり包んだりしているものが容器包装、それ以外のものはすべて器具となり、一般に使用している器具・容器包装という言葉とはやや定義が異なる。

器具・容器包装の範疇は極めて広く、そのため様々な材質から作られている。主なものをあげてみると、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックのほか、ガラス、陶磁器、ホウロウ引きなどのセラミック、天然ゴム、シリコンゴムなどのゴム、ステンレス、アルミニウム、鉄、銅などの金属、紙、木、竹、繊維などの天然素材、これらが組み合わせられたものなど多

2. 合成樹脂

器具・容器包装は、各種の材質毎に特徴的な残存物が存在するが、なかでも合成樹脂（プラスチック）には多種多様な化学物質が残存している。

合成樹脂は、ポリマー（高分子化合物）に添加剤を加え、加熱成形することにより製品となる。ポリマーは、主に石油を原料とする最小単位の化合物（原料モノマー）に、触媒や分子量調節剤などを加え、加熱・加圧などの条件下で数千個から数十万個重合させたものをいう。熱を加えると軟らかくなり形状を変えることが出来る熱可塑性樹脂と、一度成形すると加熱しても柔らかくならない熱硬化性樹脂がある。熱可塑性樹脂として代表的なものはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどであり、熱硬化性樹脂としてはフェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂などがある。

また、添加剤は、製品の物理的及び化学的強度、特性、機能などを向上させるために、製造加工時にポリマーに添加される化学物質で、以下のような種類がある。

酸化防止剤： 製造加工時または使用時に、高分子鎖が酸素により酸化されて切断されるのを防止する。

紫外線吸収剤： 高分子鎖が紫外線により切断されるのを防止するとともに、包装された食品が紫外線により劣化するのを防止する。

安定剤： 広義には酸化防止剤や紫外線吸収剤も含まれるが、狭義にはポリ塩化ビニルで遊離した塩素を捕捉し、連鎖的に分解が進むのを抑制するなど分解反応を抑制する。

可塑剤： 製品に柔軟性を与える

滑剤離型剤： 成形加工時の樹脂の流動性を良くしたり、金型から離れやすくする。

帯電防止剤： 静電気によって、製品にほこりが吸着しやすかったり、包装に粉体が充填しにくかったりするのを抑制する。

その他、着色剤、充填剤、発泡剤、難燃剤などがある。

このようにして製造される合成樹脂には、食品に移行する可能性のあるものに限っても、様々な化学物質の残存が考えられる。未反応のまま残存した各種原料モノマー、ポリマー製造時の触媒、重合調節剤、重合反応時の副反応により生成するオリゴマー、多種多様な添加剤、残留溶媒、ポリマーや添加物の分解物など数百にのぼるであろう。

3. 残存化学物質の一斉分析法

プラスチック製器具・容器包装に、どのような化学物質が、どれくらい残存しているのかという情報は、最近までごく一部の添加剤に関するきわめてわずかなものしか入手できなかった。しかし、プラスチック製器具・容器包装の安全性を確保するためには、それらの情報が不可欠であると考え、残存化学物質の一斉分析法の開発を行った。

試験溶液の調製法として、2つの方法を用いた。1つはシクロヘキサン-2-プロパノールに37℃で一晩浸漬後、濃縮によりオリゴマーを析出させ除去するという極めて簡便な溶媒抽出法である。この方法は比較的柔らかく溶媒が浸透しやすい合成樹脂に適しており、これまでにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどについて、含有試料を用いた比較試験や添加回収試験等を行い、各種化学物質が良好に回収されることを確認し、多くの製品分析に適用してきた。また、合成樹脂のほか、天然ゴムやシリコンゴム製品についても良好な回収率が得られた。一方、硬質の合成樹脂、たとえばポリカーボネートなどは、樹脂をジクロロメタン、DMSOなどで溶解し、その後メタノール、アセトンなどを加えてポリマーを析出させて除去した後試験溶液としている。

測定は、化学物質の定性、定量、確認を行うだけでなく、製品中に検出される未知物質についても同定が行えることから、GC/MSを最も愛用している。GC/MSの測定条件は、DB-1カラム（長さ 5 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μm）を用い、カラム温度 50℃→20℃/min→300℃である。最近ではターボポンプへの影響を考慮して、カラムを15 m に変更しつつある。この条件で測定対象となる化学物質は分子量200～600程度であり、合成樹脂中の多くの添加剤やオリゴマー、分解物などが対象となる。現在、合成樹脂関連の100以上の化学物質について、定量限界や検量線の確認を行い、さらに添加回収試験も実施し、分析可能であることを確認している。

分子量が1000前後の酸化防止剤などはGC/MSで測定することができないため、HPLCでの測定を併用している。その場合には、ベンゼン環をもつ酸化防止剤や紫外線吸収剤などHPLC-UVの方が高感度である化合物についてはHPLCでも定量を行う。HPLCの測定条件は、TSKgel ODS-80Tsカラムを用い、移動相はCH₃CN：水(6:4)→リニアグラジエント13 min→CH₃CN、UV波長 225 nmである。また、分子量が小さい原料モノマーや残留溶媒などはヘッドスペース/GC/MSにより測定を行っている。

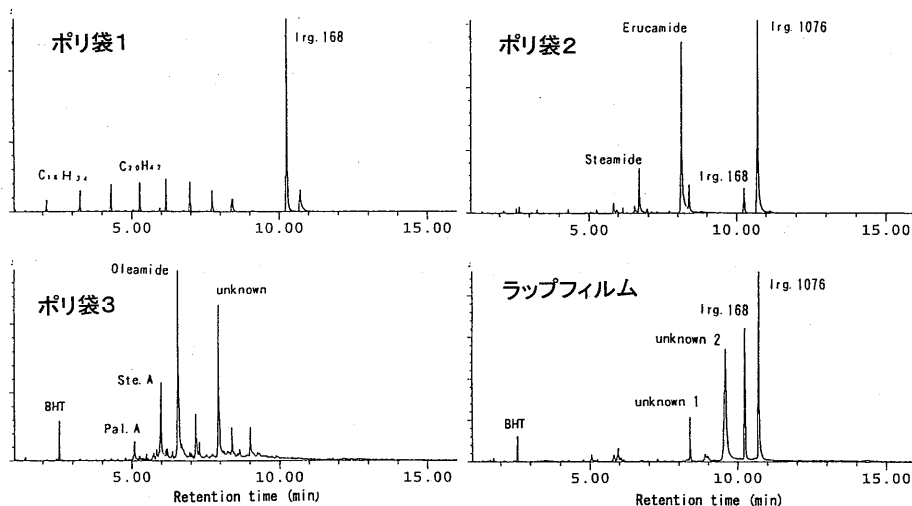
以下に、主に溶媒抽出法とGC/MSによる市販器具・容器包装の分析例を紹介する。

4. ポリエチレン

ポリエチレンは、エチレンが線状に重合したポリマーで、無味無臭、化学的に安定で耐水性、耐薬品性があり、軽い、加工性がよい、ヒートシール性がよい、安価であるなどの多くの特徴がある。そのため、プラスチックの中で最も生産量が多く、食品用途にも広く使用されている。製品としては、ポリ袋、ラップフィルム、レジ袋、米、砂糖などの袋、マヨネーズなどのチューブ、ラミネートや複合フィルムの内層、密閉容器、漬物容器、バケツなどがある。

ポリエチレン製品の主な残存物質は、酸化防止剤のBHT、Irganox 1076、Irganox 1010、Irgafos 168など、滑剤のオレイン酸アミド、ステアリン酸ア

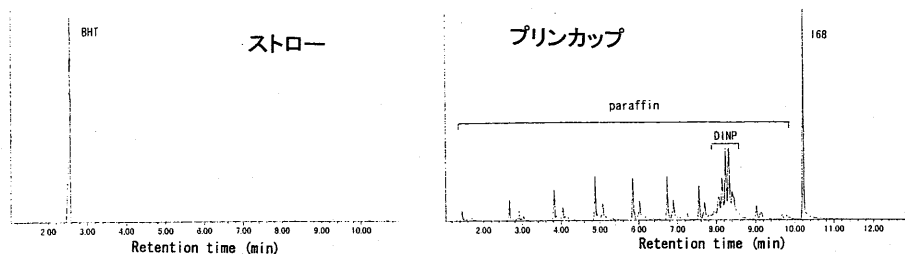
ミド、エルカ酸アミド、パルミチン酸、ステアリン酸、パラフィン、ワックスなどであった。また、それらの検出量は、酸化防止剤で 50~1000 ppm、滑剤で 200~2000 ppm程度であった。



5. ポリプロピレン

ポリプロピレンは、プロピレンが規則正しく重合した結晶性のポリマーで、透明で硬く、引っ張り、衝撃などの機械的強度、耐熱性、耐薬品性などにすぐれる。プラスチックの中で生産量は2番目であり、食品用途にも広く使用されている。製品としてはパン、麺類、乾物、菓子などの袋、惣菜、弁当などのパック、冷凍食品などのトレイ、豆腐、プリンなどの容器、密閉容器の本体、各種台所用品、電子レンジ器具などがある。

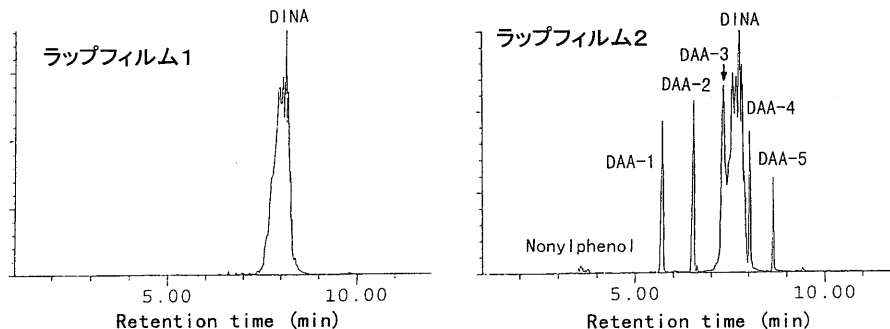
ポリプロピレン製品の主な残存物は、ポリエチレンと同様に酸化防止剤と滑剤である。酸化防止剤としては、BHT、Irganox 1010、Irganox 168、滑剤としてはオレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、パルミチン酸、ステアリン酸、パラフィン、ワックスなどであった。酸化防止剤の検出量は50~2650 ppmとポリエチレンよりやや高いが、滑剤は200~1000 ppmとやや低めであった。



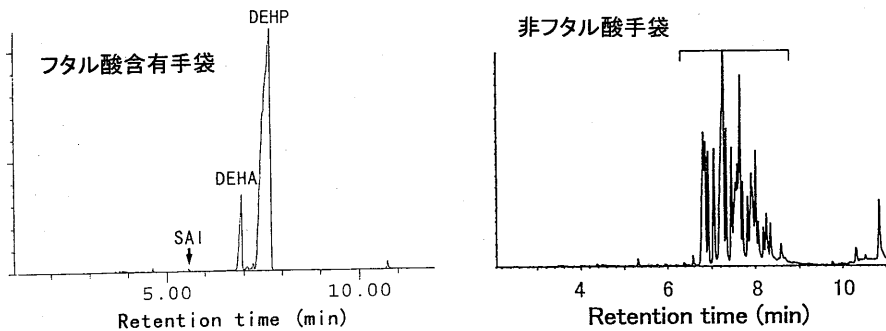
6. ポリ塩化ビニル

ポリ塩化ビニルは、塩化ビニルが300~10000個重合したポリマーで、無味、無臭、透明で、耐酸性、耐アルカリ性にすぐれる。可塑剤ときわめて混ざりやすく、その含有量により様々な柔軟性をもつ製品をつくることができる。可塑剤含有量20~55%のものを軟質塩ビ、10%以下のものを硬質塩ビと分類している。プラスチックとしての生産量は第3位であるが、食品用途への使用は減少している。軟質塩ビはラップフィルム、手袋、キャップシーリング、ホースなど、硬質塩ビは卵パック、惣菜や加工食品の容器、パイプなどに使用されている。

軟質塩ビ製品中の主な残存物質は可塑剤である。ラップフィルムでは、可塑剤として主にアジピン酸ジイソノニル(DINA)が使用されており、アジピン酸ジ-*n*-オクチル(DNOA)、アジピン酸ジ-*n*-アルキル(DAA)なども併用されている。可塑剤の合計残存量は材質重量の14~38%であった。また、滑剤のパルミチン酸、ステアリルアルコール、界面活性剤のモノラウリンなどが検出された。さらに、1~2年前までは、酸化防止剤のトリス(ノニルフェニル)フォスファイトの分解物であるノニルフェノールが全製品に10~2500 ppm残存していた。ノニルフェノールは内分泌かく乱作用が疑われており、また極めて食品に移行しやすいことから、業界では2000年よりノニルフェノールを生成する添加剤の使用を自粛した。

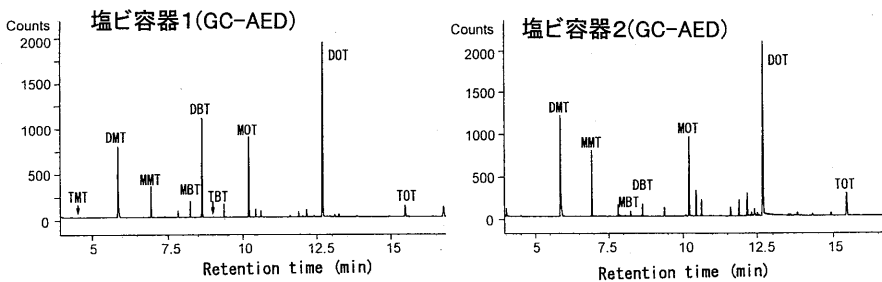


塩ビ製手袋については、1997~98年の分析でフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)がすべての製品から24~38%検出され、主可塑剤として使用されていることが明らかとなった。そのほかに、可塑剤としてアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニルが検出された。また、ラップフィルムと同様に酸化防止剤の分解物であるノニルフェノールが全製品から360~2400 ppm検出された。1999年には、コンビ二弁当や病院給食から高濃度のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が検出され、それらが調理や配膳時に使用された使い捨て手袋に由来することが判明した。そこで、2000年には厚生省(当時)がDEHPを含有するポリ塩化ビニル製手袋を食品用途に使用しないように通知した。そのため、これらの手袋の食品用途への使用は激減した。それにかわって非フタル酸系可塑剤使用と表示された手袋が流通するようになったことから、それらの可塑剤をGC/MS及びNMRにより分析したところ、アジピン酸ジイソノニルのほか、ジエチレングリコールジ



ベンゾエート、アルキルスルホン酸フェニルエステルなどが使用されていた。しかし、これらの可塑剤はこれまで食品用途にはほとんど使用実績がない添加剤であった。

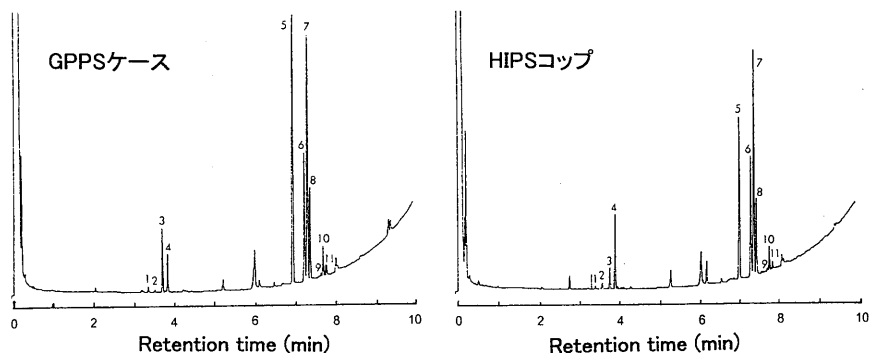
硬質塩ビの卵パックや加工食品の容器では、可塑剤の含量は低く、一般のGC/MSで分析可能な残存物質は少なかった。しかし、酸性で抽出してアルキル化後、GC-AED、GC/MS、GC-FIDなどでイオウ化合物を分析すると、塩ビの安定剤として使用されているジオクチルスズ化合物と、その不純物や分解物であるモノオクチルスズ化合物、トリオクチルスズ化合物などが検出された。硬質容器におけるジオクチルスズ化合物の含有量は600~10000 ppmであった。



7. ポリスチレン

ポリスチレンは、ベンゼンとエチレンからエチルベンゼンを合成し、これを脱水素して得たスチレンを重合することによりつくられるポリマーで、透明な一般用ポリスチレン、ゴムを加えた耐衝撃性ポリスチレン、発泡させた発泡ポリスチレンなどがある。耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、成形性などにすぐれており、さらに発泡ポリスチレンは保温性にもすぐれる。使い捨てコップ、卵パック、惣菜や弁当のパック、乳製品容器、即席食品容器、台所用品、マグカップなどに使用されている。

ポリスチレン製品中の添加剤は、種類、検出頻度ともに少なく、酸化防止剤のBHT、Irganox 1076、滑剤のステアリン酸、パルミチン酸がまれに50~1000 ppm検出される程度である。しかし、そのほかに、ポリスチレン製品のGC/MS/トータルイオンクロマトグラムには、しばしば巨大な未知化合物群が存在していた。GC/MS及びNMRによりこれらの未知化合物の同定を試みたところ、スチレンダ



ダイマー及びトリマーであることが明らかになった。当時、コルボーンらが発表した内分泌かく乱作用が疑われる化学物質のリストにスチレンダイマー及びトリマーの名前が存在していたものの、それらに関する報告はほとんどなく、この報告はスチレンダイマー及びトリマーの構造を明らかにし、またポリスチレン製品中に存在することを示す最初の報告となった。使い捨てコップ、惣菜パック、即席めん容器など25検体について含有量を調べたところ、ダイマーが90~1,030 $\mu\text{g/g}$ 、トリマーが650~20,770 $\mu\text{g/g}$ であり、その2/3を環状トリマーである 1-phenyl-4-(1'-phenylethyl) tetralin が占めていた。また、それらの合計量は平均10,000 ppmであった。

8. 終わりに

上記の4種類の合成樹脂のほか様々な合成樹脂やゴムなどの材質試験、また材質以外に、器具・容器包装から食品擬似溶媒への溶出試験、さらには食品中の移行物の分析、たとえばノニルフェノールのポリ塩化ビニル製ラップフィルムから各種食品への移行、調理により移行した即席めん中のスチレンダイマー及びトリマー、缶コーティングに由来する缶入り飲料中のビスフェノールAなどの分析も行った。

GC/MSにめぐりあって25年間、とくに食品用器具・容器包装の分野に移ってからの10年間は、GC/MSを最大の相棒として種々の問題に取り組んできた。GC/MSの分離、定量、そして同定までできるパワーのおかげで、これまでほとんど明らかにされなかった器具・容器包装中の残存物質の実態を、次々に分析して明らかにすることができた。その中には思いがけない新たな知見も多数あり、まだまだ興味はつきない。

これまで企業秘密としてその組成を明らかにしなかった器具・容器包装の製造業者の中にも、組成を表示したり、ホームページ等で公開するところまでできた。器具・容器包装の安全性と信頼性を高め、また、消費者の選択の権利を保障するものとして喜ばしいことである。これらの動きは情報公開という時流によるものであるが、一方であちこちで手軽に分析できるようになったということも一因ではないかと思っている。食品用器具・容器包装の安全性を考えるうえで、GC/MSの果たしてきた役割は大きいと感謝している。

文 献

- 1) 河村葉子, 馬場二夫著, 食品安全セミナー7 器具・容器包装, 中央法規, 2002
- 2) 河村葉子ほか: 食品用ポリエチレン製品中の酸化防止剤及び紫外線吸収剤の残存と溶出, 食品衛生学雑誌, 38, 27-33, 1997
- 3) 河村葉子ほか: GC/MSによるポリエチレン中のポリマー添加剤の一斉分析法, 食衛誌, 38, 307-318, 1997
- 4) 河村葉子ほか: 食品用ポリプロピレン製品中の添加剤の分析, 食衛誌, 41, 154-161, 2000
- 5) 河村葉子ほか: ポリ塩化ビニル中の添加剤の一斉分析法, 食衛誌, 40, 189-197, 1999
- 6) 河村葉子ほか: ポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデン製品中の残存添加剤, 食衛誌, 40, 274-284, 1999
- 7) 河村葉子ほか: 食品用プラスチック製品及び玩具中のノニルフェノール, 食衛誌, 41, 212-218, 2000
- 8) 河村葉子ほか: ガスクロマトグラフィー/原子発光検出法(GC/AED)による食品用器具・容器包装及び玩具中の有機スズ化合物の分析, 食衛誌, 41, 246-253, 2000
- 9) 河村葉子ほか: ポリ塩化ビニル製手袋中の可塑剤及びノニルフェノールの溶出, 食衛誌, 41, 330-334, 2000
- 10) 河村葉子ほか: 非フタル酸エステル系可塑剤使用と表示されたポリ塩化ビニル製手袋中の未知化合物の同定, 食衛誌, 43, 215-220, 2002
- 11) 河村葉子ほか: 食品用ポリスチレン製品に残存する未知物質の同定, 食衛誌, 39, 110-119, 1998
- 12) 河村葉子ほか: 食品用ポリスチレン製品中のスチレンダイマー及びトリマーの分析, 食衛誌, 39, 199-205, 1998
- 13) 河村葉子ほか: ポリスチレン容器から即席食品へのスチレンダイマー及びトリマーの移行, 食衛誌, 39, 390-398, 1998
- 14) 河村葉子ほか: 缶コーティングから飲料へのビスフェノールAの移行, 食衛誌, 40, 158-165, 1999
- 15) 河村葉子ほか: 食品用天然ゴム製品中の残存物質, 食衛誌, 42, 179-184, 2001
- 16) 河村葉子ほか: 食品用シリコンゴム製品中の残存物質, 食衛誌, 42, 316-321, 2001

技術講演

1. 高分子分析のための冷凍試料粉碎機の開発
(日本分析工業) 六車 進
2. 迅速・簡便・廉価な試料前処理用
「固相抽出素子 “Magic Chemisorber”」の製品化
(フロンティアラボ) 穂坂 明彦
3. 新規試料導入手法 DTD/DMI
(Direct Thermal Desorption / Difficult Matrix Introduction)
による農薬成分分析
(GLサイエンス) 武井 義之
4. マイクロスケール パージ&トラップ (MPT)-GC/MS
(西川計測) 古舘 肇
5. GC/MS による食品中の残留農薬分析
(島津製作所) 橘和 丘陽
6. パルス型炎光光度検出器による残留農薬の高感度分析
(日立サイエンスシステムズ) 河原井 雅子

技術論文

高分子分析のための冷凍試料粉碎機の開発

六車 進^{®*}, 大栗直毅^{**}, 原島直人^{**}, 内野滋巳^{**}, 木地實夫^{***}

Development of a cryogenic sample crusher for polymer characterization

Susumu MUGURUMA^{*}, Naoki OGURI, Naoto HARASHIMA, Shigeki UCHINO^{**} and Jitsuo Kiji^{***}

^{*}Osaka Laboratory, Japan Analytical Industry Co., Ltd., Unilife 303, 5-13-8, Higashimikuni, Yodogawa-ku, Osaka 532-0002

^{**}Laboratory, Japan Analytical Industry Co., Ltd., 208 Musashi, Mizuho, Nishitama, Tokyo 190-1213

^{***}Department of Materials Science, Tottori University, 4-101, Koyama-minami, Tottori 680-0945

(Received 22 February 1999, Accepted 7 April 1999)

A polymer sample was cryogenically crushed in a sample vessel by a ball located in the vessel through repeated vertical movements of the vessel in liquid nitrogen. The composition of the ball, pre-cooling period before crushing and the crushing period were investigated in relation to the optimum condition for polymer crushing. As a result, the best method found is to use a tungsten carbide ball, 10 min of pre-cooling and 10 min of crushing. Under these conditions, each 3 g polymer sample was crushed into particles with an average size of 100 ~ 150 μm . Cryogenical crushing increased the efficiency of solvent extraction for the additives from the polymer (HDPE) by 3.5 times compared to the case of extraction from an HDPE pellet. Also, the amount of the volatile organic compounds from the crushed HDPE increased by 2.6 times compared to that from an HDPE pellet. We clarified that the IR transmission spectrum of vulcanized NR-SBR can be measured after cryogenic crushing of the rubber together with KBr.

Keywords : cryogenic sample crusher for polymer; polymer additive; IR transmission spectrum of vulcanized NR-SBR.

1 緒 言

工業製品として市販されている高分子化合物には、人為的に添加された添加剤や、重合反応が停止することなどによって生成したオリゴマー及びモノマー中に不純物

として存在していた低分子化合物などが存在している。

これらの化合物を分析対象物とすると、含有量が5%以下から数ppmと微量であるため、主成分からの効果的な分離が分析上の重要課題となる¹⁾。

これらの分析に使用される装置は、IR, GC, サイズ排除クロマトグラフ (SEC装置), 逆相及び順相 HPLC, NMR などがあるが、試料をそのままの形状で分析することはまれで、試料の前処理を行う場合が多い。その方法の一つに試料の粉碎があるが、高分子材料を乳鉢やカッターなどで微粉末にするのは困難である。そこで著者

^{*} 日本分析工業(株)大阪営業所分析室: 532-0002 大阪府大阪市淀川区東三国 5-13-8 303 号

^{**} 日本分析工業(株)研究所: 190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208

^{***} 鳥取大学工学部物質工学科: 680-0945 鳥取県鳥取市湖山町南 4-101

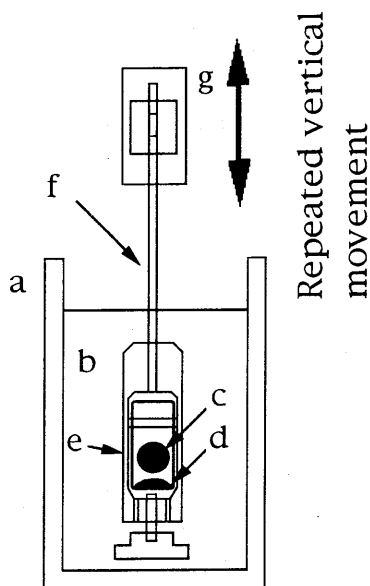


Fig. 1 A cross sectional view of the cryogenic crusher

a: Dewar vessel; b: liquid nitrogen; c: ball; d: sample; e: sample vessel; f: shaft; g: linear motion guide

らは、冷媒の使用量が少なく、簡便に微粉碎が調製できる冷凍試料粉碎機 (JFC-300 型) の開発を行った。

著者らは、JFC-300 型であらかじめ試料を粉碎した後、熱分解同時メチル化によって全芳香族ポリエステルを分析すれば、より再現性の良い結果が得られることを既に報告²⁾している。

本報では、試料を粉碎することによって高分子分析の分野でどのような分析精度の向上が見られるかについて、粉碎の有無による溶媒抽出効率の比較、同様に熱抽出効率の比較、加硫ゴムと KBr を同時に粉碎して試料調製する IR 吸収スペクトル測定法などの検討を行い、良好な結果が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 開発した冷凍粉碎機

ゴムやプラスチックなど弾性のある高分子化合物は、乳鉢やボールミルでは容易に粉碎することができない。ところが、それらを液体窒素 (-195.8°C) で冷却すれば、弾性を失い粉碎可能となる。

開発した JFC-300 型の構成図を Fig. 1 に示す。構成図の概要を述べると、ジュワー瓶 (a, 内容積 1 l) に液

体窒素 (b) を満たし、タングステンカーバイド製の球 (c, 直径 14.25 mm) と試料 (d) が入ったステンレス鋼製の試料容器 (e, 内容積 12 ml) を粉碎ロッド (f) に装着した後、それらをロッド駆動部 (g) に装着して、試料容器全体を液体窒素中に浸す。次に、試料及び球を十分に予備冷却した後、ロッド駆動部が上下に往復運動し、試料容器内部の球を運動させ試料を粉碎することができる。

2.2 装置

試料容器内部の温度測定には、デジタル温度計 (横河電機製, 2455 型)、粒子径分布測定には、レーザー解析粒度分布測定装置 (島津製作所製, Sald-2000 型) をそれぞれ使用した。

添加剤の分離には、検出器として示差屈折計が付いたリサイクル分取 HPLC (日本分析工業製 LC-908 型) を使用し、分取カラム (内径 20 mm) は、SEC カラム (日本分析工業製 Jaigel-1H, Jaigel-2H) を直列に接続 (全長 1.2 m) し、移動相としてクロロホルムを流量 4 ml/min で送液した。分取物の同定には、赤外分光光度計 (日立製作所製, 260-10 型) を使用し、液膜法で測定した。

発生ガス分析には、パージアンドトラップ装置 (P&T) (日本分析工業製, JHS-100A 型) を用いた。GC (Hewlett-Packard 製, 5890 型) は水素炎イオン化検出器 (FID) 付きのものを用い、キャピラリーカラム (ジーエルサイエンス製, NB-5, 内径 0.25 mm \times 30 m, 膜厚 0.25 μm) を使用して 40°C (3 分間保持) から 280°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温させ、スプリット比は 100:1 で測定を行った。

加硫ゴムの IR 測定には、フーリエ変換赤外吸収スペクトルメーター (日本電子製, JIR-5500 型) を使用した。

2.3 試料

粉碎実験に使用したポリマーはすべて市販品で、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びナイロン 6 は帝人製、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレンアクリロニトリルコポリマー及びエチレン酢酸ビニルコポリマーは昭和電工製、低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) 及びポリプロピレンは三菱化学製、メタクリル樹脂、ABS 樹脂は三菱レイヨン製、ポリフェニレンスルフィド樹脂 (PPS)、PPS (グラスファイバー 40% 含有) 及びポリアセタールはポリプラスチック製をそれ

ぞれ使用した。

加硫ゴム (NR-SBR) の IR 測定には, スチレンブタジエンゴム (SBR-1502), カーボンブラック及び天然ゴム (RSS-3) に軟化剤としてポリエチレングリコールを添加し, 170℃ で7分間加硫した試料を使用した。

3 結果及び考察

3.1 粉碎条件の検討

粉碎条件を検討するポリマーとして約2mmの立方体に切断したシリコンゴム(3g)を選び, 予備冷却時間を5分間, 球はタングステンカーバイド球を使用して以下の検討を行った。

ロッド駆動部の往復運動速度が, 800/s で一部粉碎が可能であったが, 全量を粉碎するには15分間を必要とした。往復運動速度を800/sより速くするにつれ, 粉碎所要時間は短くなり, 1000/s前後でJFC-300型全体が共鳴して, 騒音が激しくなったが, 共鳴点を越えた1250/sでは1分以内で粉碎できた。往復運動速度が16000/sを超えると, 振動でJFC-300が自走する現象が見られた。

球の球径が14.25mmで, 材質が炭素鋼(比重7.86), ステンレス鋼(比重8.02)及びタングステンカーバイド(比重15.63)を準備して同一条件で実験をしたところ, 炭素鋼球及びステンレス鋼球では全体の20%しか粉碎できなかったが, タングステンカーバイド球では, 100%粉碎できることが分かった。このことは, 球の比重が約2倍であることから, その運動エネルギーが約4倍になり, 粉碎が完全に行われた。

3.2 予備冷却時間の検討

タングステンカーバイド球を試料容器の底部に置き, その周辺及び上部にLDPEを3g入れ, その試料容器全体を液体窒素に入れた状態で球及びLDPEの温度を測定すると, -190℃に到達するには球が3分間, LDPEが5分間を要した。

次にLDPEを底部に入れ, その上に球を載せた状態で同様に温度の測定を行ったところ, -190℃に到達するには球が8分間, LDPEが5分間を要した。

試料容器内のすべての温度が-190℃に到達するには, 8分間を要することが判明したが, 試料形状によってその温度に到達する時間が遅れることも考えられるので, 以下の実験は, 予備冷却時間を10分間として実験を行った。

また一方, 粉碎中に球が激しく試料容器内で運動するため, 運動のエネルギーによって試料温度もしくは球温

度が上昇することが考えられたので, LDPEを10分間粉碎直後の球及び試料温度を測定したが, いずれも-190℃を示し粉碎中には温度は上昇しないことが分かった。

3.3 粉碎可能なポリマー

内容量12mlの試料容器を用い, 10分間の予備冷却の後, 10分間粉碎する方法を標準の粉碎条件として, 各種ポリマーの粉碎を試みた。試料形状は, ペレット及び成型品の場合は約2mmの立方体に切断したものを使用した。

一度に3g粉碎可能なポリマーは, ポリエチレンテレフタレート, ポリブチレンテレフタレート, ポリスチレン, ハイインパクトポリスチレン, LDPE, ポリプロピレン, メタクリル樹脂, エチレン酢酸ビニルコポリマー, ABS樹脂, スチレンアクリロニトリルコポリマー, ナイロン6, ナイロンMXD6 (K_2TiO_3 , 30%含有), PPS, PPS(グラスファイバー, 40%含有), ポリアセタール, 硬質塩化ビニル, フッ素樹脂, ポリエーテルエーテルケトン, シリコンゴム, 軟質塩化ビニルパイプ, エポキシプリント基板, 加硫ブチルゴム, セルロース及びタイヤ等であった。

耐衝撃性に優れたHDPEやポリカーボネート樹脂は, 一度に試料量を3gにすると一部未粉碎な樹脂が残ったので, 更に粉碎時間を長くしたが完全粉碎には至らなかった。そこで, 試料量を1.5gに減じれば確実に全量粉碎できることが判明した。

3.4 粉碎したポリマーの粒子径分布

標準的なポリマーとしてポリアセタールを選び, 標準の粉碎条件で粉碎を行った後, その粒子径分布を測定した。その分布図をFig. 2に示す。最大粒子径は565, 最小粒子径は40, 平均粒子径は122 μ mであり, 良好な粉碎が行われた。粉碎時間を20, 30分と長くするにつれ平均粒子径はそれぞれ110, 105 μ mと小さくなる傾向が見られたが, 大幅な変化は見られなかった。

3.3項で粉碎したゴムを除く試料の粒子径分布をそれぞれ測定したところ, 平均粒子径は100~150 μ mの範囲であった。ゴムについては, 粉碎直後の低温下では同様な粒子状に粉碎できるが, ゴムの温度が室温になると粒子間で融着し, か粒状となり測定は行わなかった。か粒状になる原因は, ガラス転移点が氷点下³⁾であることに起因しているものと推定される。

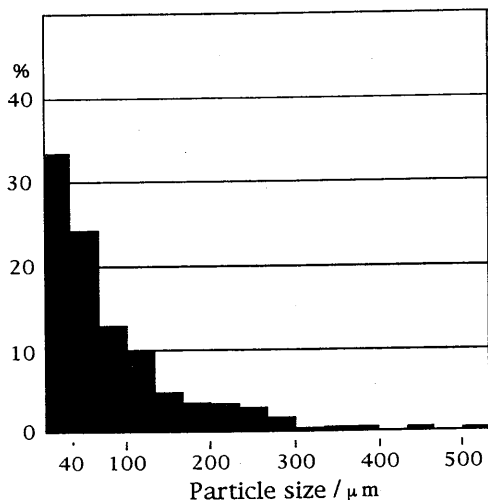


Fig. 2 Particle size distribution of the polyacetal resin obtained with the cryogenic crusher

3.5 高分子添加剤分析への適用

プラスチックにはその加工性を改善したり、空気中の酸素による酸化劣化や紫外線による劣化を防ぐ目的で様々な添加剤が添加されている。近年、これらを分析することの必要性や重要性が高まっている。これらを詳細に分析するためにはプラスチックから分離濃縮する必要があり、その前処理の方法の一つとして溶媒抽出法⁹⁾がある。粉碎の有無による溶媒抽出効率の比較を行った。HDPE ベレット 5 g をそのままソックスレー抽出器を使いクロロホルムで添加剤を溶媒抽出した。同一試料同量を JFC-300 型によって粉碎した後、同様の方法で添加剤を溶媒抽出した。抽出液をそれぞれ濃縮した後、全量をリサイクル分取 HPLC に注入して分離を行いそのフラクションを分取した。ベレットのまま抽出して得られたクロマトグラムを Fig. 3(1) に、粉碎後、抽出して得られたクロマトグラムを Fig. 3(2) に示す。

ピーク B の面積は粉碎の有無にかかわらず、ほぼ同一のピーク面積を示した。ピーク B の分取物の IR スペクトルを測定したところ、その成分はステアルアミド(滑剤)であることが分かった。滑剤は、ベレットの表面に存在する添加剤であることからほぼ同一のピーク面積が得られたものと考えられる。ところが、ピーク A の面積は、ベレットをそのまま溶媒抽出したときに比べ粉碎することによって、約 3.5 倍大きくなっている。ピーク A を分取し IR スペクトルを測定したところ、フェノール系酸化防止剤の混合物であることが分かった。こ

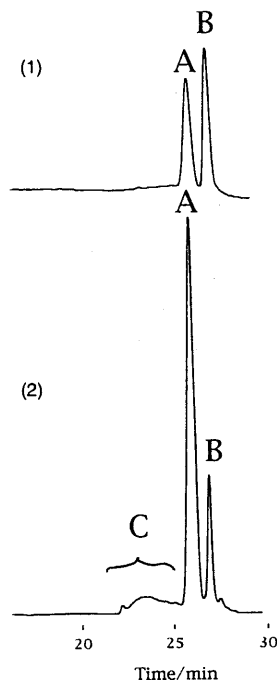


Fig. 3 HPLC chromatograms of the polymer additives obtained from the solvent extraction of the HDPE pellet (1) and the crushed powder (2)

A: antioxidants; B: lubricants; C: low molecular weight substances of HDPE

のことは、試料を粉碎して溶媒抽出を行うことにより、ポリマー中の高分子添加剤の抽出効率が向上することを示している。

3.6 発生ガス分析への適用

3.5 項の結果が示すように、試料を粉碎することによって溶媒抽出効率が向上していることから、試料を加熱することによって試料中に含まれている低分子化合物の熱抽出効率も向上するものと考え、P&T-GC 装置を使って以下の検討を行った。JFC-300 型によって HDPE ベレットを粉碎したものを 0.1 g と同量のベレットをそれぞれ P&T の試料管に入れ 120℃ で 10 分間の加熱を行い、発生したガスを Tenax TA 吸着管に捕集した後、その吸着管をキューリーポイント加熱法⁵⁾⁶⁾で加熱 (255℃) して発生ガスの GC 分析を行った。ベレットのまま (未処理) P&T-GC 分析を行ったときのクロマトグラムを Fig. 4(A) に、粉碎した後熱抽出して得られたクロマトグラムを Fig. 4(B) に示す。

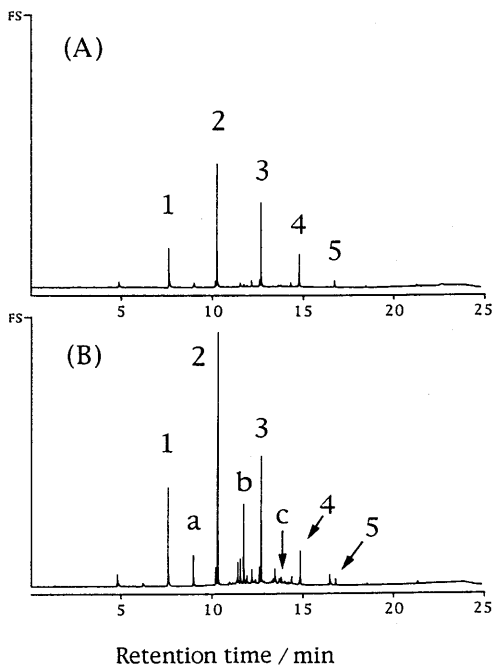


Fig. 4 GC chromatograms of the volatile organic compounds (A) obtained from the pellet and (B) from the crushed powder

1: decane; 2: dodecane; 3: tetradecane; 4: hexadecane; 5: octadecane; a: undecane; b: tridecane; c: pentadecane

両者のクロマトグラムに共通するピークで強く検出されているピークは、デカン、ドデカン、テトラデカン及びオクタデカンである。これらの化合物は炭素数が奇数であることから、重合反応中なんらかの理由によって重合反応が停止して、ポリマー中に残存していたものが発生ガスとして検出されたものである。

未処理の試料から得られたクロマトグラム(A)と、それを粉碎した場合のクロマトグラム(B)上の奇数炭素ピークの総和を比較すると、粉碎することによって約2.6倍ピーク面積が増加していることが判明した。

検出されたピークのうちで沸点の高い化合物としてドデカン、テトラデカン及びオクタデカンの各ピーク面積の再現性を8回繰り返し分析を行って求めたところ、ドデカンで未処理の試料ではRSD 2.0に対して粉碎することによってその値は1.0に向上した。同様にテトラデカンではRSD 2.0から1.2に、オクタデカンではRSD 4.8から3.9にそれぞれ向上した。

試料を冷凍粉碎した後、熱抽出すると、発生ガス量が増加し、テトラデカン以降の主要なピーク面積値の再現性が向上することが判明した。

粉碎試料から得られたクロマトグラム(B)上には、未処理の試料から得られたクロマトグラム(A)ではほとんど検出されていないウンデカン、トリデカン及びペンタデカン等の奇数の炭素数を有する脂肪族炭化水素が検出されている。これらの化合物はSohmaらの報告⁷⁾にあるように、冷凍粉碎時に長鎖のポリエチレンが機械的に切断されて炭素数一つおきの直鎖の脂肪族炭化水素が発生したもののうち、奇数のものだけがクロマトグラ

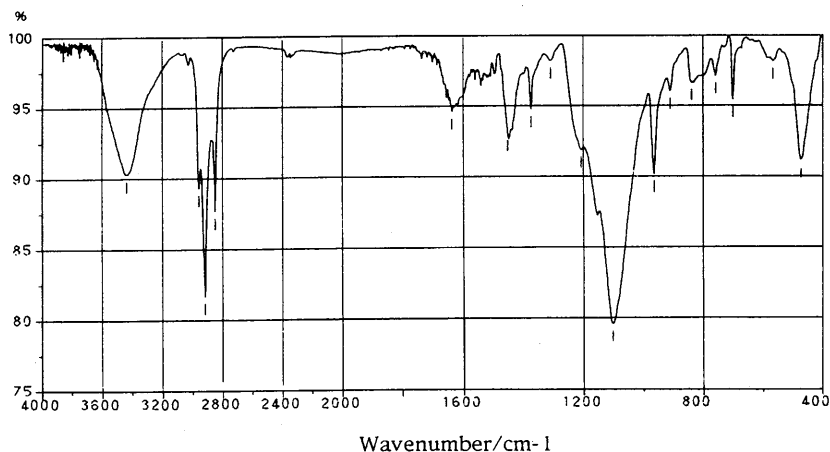


Fig. 5 An transmission method IR spectrum obtained from vulcanized NR-SBR

ム上に明りように検出されたものと推定される。

3・7 IR 分析への適用

加硫ゴムの IR スペクトルを得るには、全反射赤外法 (ATR) が一般的であるが、試料形状が平滑であることや反射板の面積に相当する試料量が必要である。加硫ゴムを固体粉末試料の標準的測定法である臭化カリウム法 (KBr 法) で IR スペクトルを得る分析法について検討を行った。

加硫ゴム (NR-SBR にエチレングリコールを含有) 1 mg に対して 150℃ で 30 分間乾燥させた KBr (1000, 650, 500 及び 300 mg) をそれぞれ JFC-300 型の試料容器に入れ、標準の粉碎条件で粉碎を行った。試料容器から粉碎物を取り出すと水分を吸湿するためドライヤーで水分を除去した後、直径 5 mm に錠剤化して透過法による測定を行った。

KBr の量が 1000 mg から調製したディスクでは、800 cm^{-1} 以上の波数の光はほとんど透過せず測定困難であった。KBr を 500～650 mg 加えて調製したディスクでは、Fig. 5 に示したように良好な IR スペクトルを得ることができた。また、KBr の量が 300 mg のものでは、

吸収が弱すぎて加硫ゴムの同定が困難であった。

NR の特性吸収である 885, 1370 及び 1640 cm^{-1} 、同様に SBR の 962 cm^{-1} 、エチレングリコールの 3420 cm^{-1} などが観察された。

以上の結果より、加硫ゴムと KBr とを同時に低温下 (ゴムのガラス転移点以下) で粉碎すると、加硫ゴムが KBr 中に効率的に分散したため、透過法による IR 測定が可能になったと考えられる。

文 献

- 1) 八嶋 博: ぶんせき (*Bunseki*), **1993**, 852.
- 2) 六車 進, 大栗直毅, 内野滋巳, 木地實夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 383 (1999).
- 3) 関 集三: “高分子の物性 (II)”, p. 140 (1975), (共立出版).
- 4) 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編: “高分子分析ハンドブック”, p. 1583 (1995), (紀伊國屋).
- 5) N. Oguri, P. Kim: *Int. Lab.*, **19**, 58 (1989).
- 6) 寒川喜三郎, 大栗直毅: “熱分解ガスクロマトグラフィー入門”, p. 9 (1994), (技報堂出版).
- 7) J. P. Sohma, M. Sakaguchi: *Adv. Polym. Sci.*, **20**, 111 (1976).

要 旨

開発した冷凍粉碎機は、試料容器に試料と粉碎用の球を入れ、その試料容器全体を液体窒素内に設置した状態で、それを上下に往復運動させることによって球を上下させ、試料を粉碎することができる。球の材質、粉碎を開始するまでの予備冷却時間及び粉碎時間を検討した結果、球にはタングステンカーバイド製のものを使用して、10 分間の予備冷却後 10 分間粉碎することによって、1.5 g の各種高分子試料を平均粒径が 100 から 150 μm の範囲の粒子径に粉碎することができる。高分子試料を冷凍粉碎することによって、高密度ポリエチレン中に含まれる添加剤の溶媒抽出効率が 3.5 倍向上し、同様にこの試料中に含まれる揮発性低分子化合物の熱抽出効率も約 2.6 倍向上した。また、加硫ゴムと KBr を同時に冷凍粉碎した後に錠剤を作製すれば、透過法により IR 測定が可能であることが判明した。

迅速・簡便・廉価な試料前処理用「固相抽出素子“Magic Chemisorber”」の製品化

その1) Simultaneous determination of additives and polymer in food wrap films using a new solid phase extraction element (SPEE), thermal desorption and pyrolysis-GC/MS

○ Chu Watanabe¹⁾, Aki Hosaka¹⁾, Y.Kawahara¹⁾, Lili Wang^{1,2)}, M. G. Kim³⁾

1) Frontier Laboratories Ltd., Saikon, Koriyama, Japan, 963-8862,

2) Zhejiang Univ. of Tech., Hangzhou, 310014, P.R.C.

3) Kangwon National Univ. Dep. of Env. Science Kangwon National Univ., Korea

迅速・簡便・廉価な試料前処理用「固相抽出素子“Magic Chemisorber”」の製品化.

その2) Enrichment of Trace Amounts of Pesticides in Polluted Water by a Novel Type of Solid Phase Extraction Element Named “Magic Chemisorber” as Used for Their Thermal Desorption GC Analysis

○Lili Wang^{1,2)}, Akihiko Hosaka¹⁾, Chu Watanabe¹⁾, Hajime Ohtani³⁾ and Shin Tsuge^{1,4)}

¹⁾ Frontier Laboratories Ltd, Japan, Tel: 81-24-935-5100, Fax: 81-24-935-5102, E-mail: wang@frontier-lab.com

²⁾ Department of Applied Chemistry, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, China

³⁾ Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Japan

⁴⁾ Aichi University of Technology, Japan

Introduction

Solid-phase microextraction as a simple and rapid extraction technique is widely used in various areas for extracting dilute analytes from both liquid and gaseous samples because of its high extraction efficiency. Recently, a stir bar sorptive extraction (SBSE), namely a short bed coated with 100% polydimethylsiloxane (PDMS), is reported to obtain high extraction efficiency especially for water samples due to its large amount of PDMS.

Although SBSE is highly efficient, the application of SBSE is somewhat limited by its using a fragile glass tube incorporating a stir bar and its surface coating of PDMS liable to peel off during repeated sorption, desorption and/or cleaning steps.

In order to overcome these problems, a novel type of solid phase extraction element named "Magic Chemisorber" is developed.

"Magic Chemisorber" ?

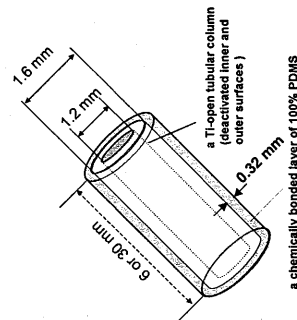
The "Magic Chemisorber" is made of a Ti-open tubular column (1.2 mm i.d., 1.6 mm o.d.) with a chemically bonded layer of 100% PDMS (0.32 mm in thickness).

The amount of PDMS can be varied with its length, from typical 6 mm (11.2 μL of PDMS) to 30 mm (56.0 μL of PDMS) for small and large volumes, respectively, as required.

Extraction of target components is effected by allowing it to stand or by agitation. The extracted components are then analyzed by thermal desorption using a pyrolysis-GC/MS system.

Features

- Easy and quick pre-treatment of sample at low cost.
- Self-cleaned during normal thermal desorption GC analyses before subsequent run.
- Versatile applications to environmental analysis, food analysis, clinical analysis, etc.



a chemically bonded layer of 100% PDMS

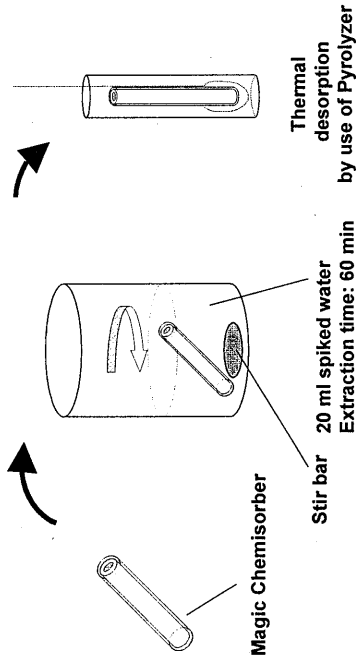
The aim of this work

In this work, the "Magic Chemisorber" combined with thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS) using a pyrolysis-GC/MS system was applied to the enrichment and analysis trace amounts of pesticides in water.

Pesticides used in this work

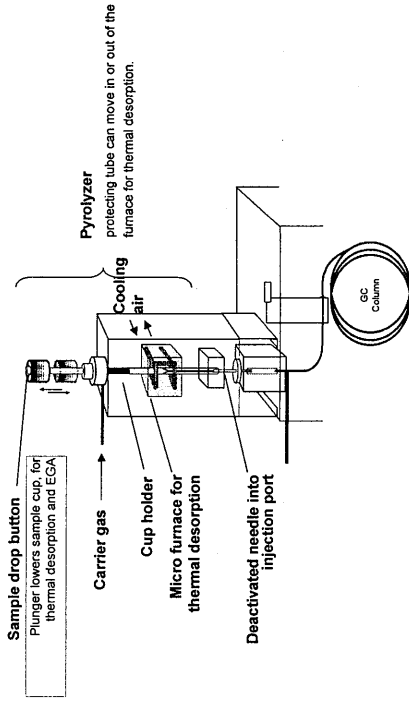
No. Compound	Molecular formula	M.W.	Structure	Prominent ions observed by MS: m/z (Relative intensity, %)
1 Echloomezol	$\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}$	246		183 211 248 (70) (100) (19)
2 Chloroneb	$\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_2$	206		163 181 206 (11) (100) (65)
3 Bethrodine	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$	335		264 292 318 (53) (100) (8)
4 Iprobentfos	$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{PS}$	288		204 246 288 (44) (6) (3)
5 Terbucarb	$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_2$	277		205 220 277 (100) (60) (1)
6 Flutolanil	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_2$	323		173 281 323 (100) (26) (26)

Schematic diagram of Sampling



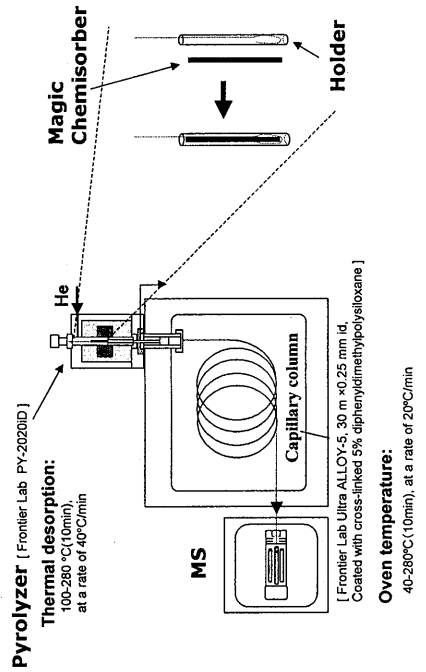
5

Detailed schematic diagram of a Pyrolyzer used in the thermal desorption-GC/MS system



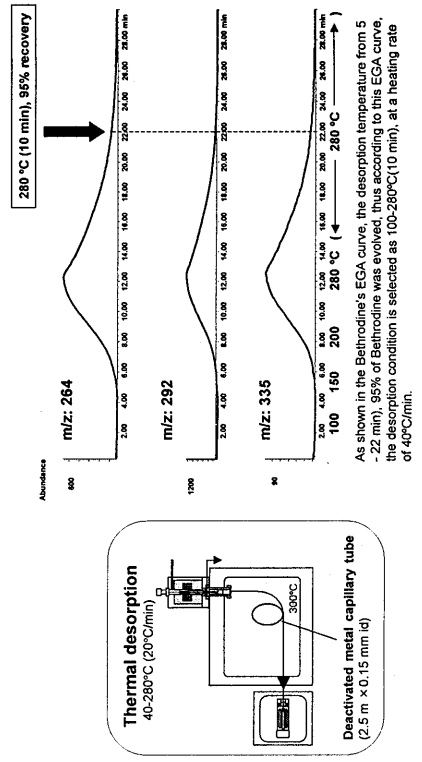
7

Schematic diagram of the thermal desorption - GC/MS system



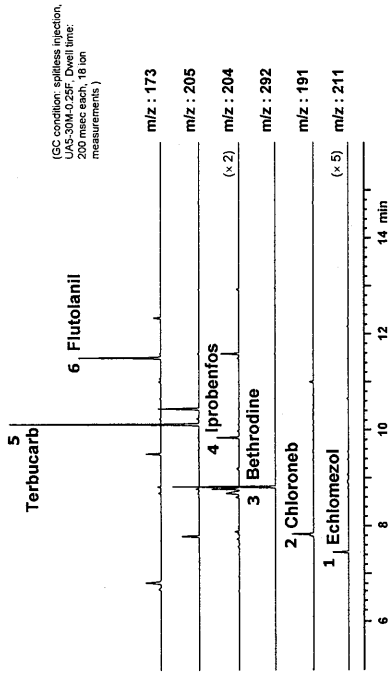
6

Determination of TD condition using evolved gas analysis (EGA) of Benthroline (5 µg/L) pesticide

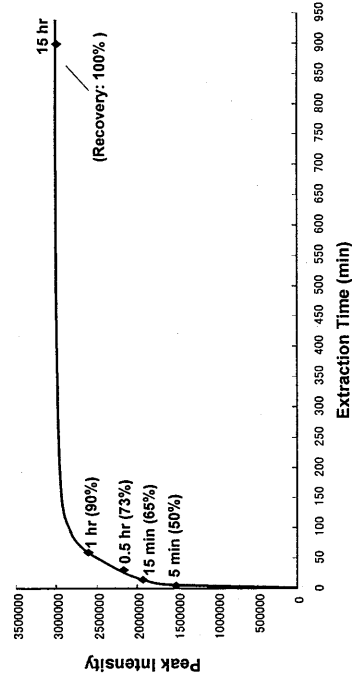


8

A typical mass chromatogram obtained when a distilled water spiked by the 6 pesticides (each 2.5 µg/L) using selected-ion monitoring acquisition

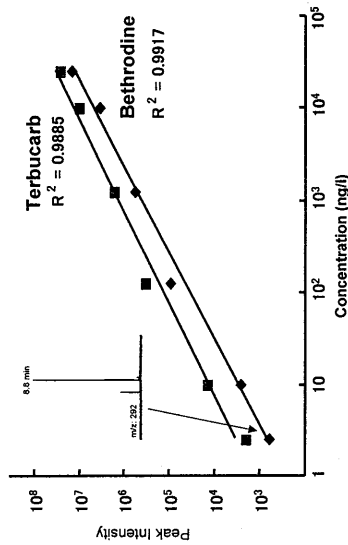


Extraction recovery of Bethrodine from its aqueous solution (2.5 µg/L) as the function of extraction time



• An extraction time of 1 hr is a reasonable compromise for an acceptable time and good response (recovery >90%) of the tested analyte.

The calibration curves for water samples spiked Terbutcarb and Bethrodine in the concentration of 2.5 ng/L – 20 µg/L



- The linearity of most of pesticides for tested samples was found to be between 0.0025-20µg/L.
- The reproducibility of the method for water spiked at a level of 0.5µg/L (n=5) was <20% (R.S.D.).

Conclusions

In this study, the “Magic Chemisorber” combined with thermal desorption-gas chromatography/mass spectrometry (TD-GC/MS) using a pyrolysis-GC/MS system was applied to the enrichment and analysis trace amounts of pesticides in water.

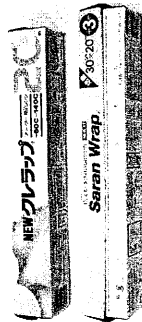
Under the optimum conditions, good linearity for pesticides in the tested concentration range (0.0025-25 µg/L: 10⁴) with regression coefficients ranging between 0.95-0.99 was obtained using selected-ion monitoring (SIM) acquisition.

Detection limits varied from 0.0025-0.25 µg/L were obtained depending on the compounds and the relative standard deviation (RSD<20%) were obtained, showing that the precision of the method is reliable.

Introduction

Food packaging wraps

- # Polymers (high molecular weight), Multilayers
- # Additives (various low molecular weight volatile compounds for processing aids and for imparting functional properties)



Emission volatile organic compounds
(including endocrine disruptors)

2-1

Objectives in this study

Required analysis items of wrapping films

- 1: Total analysis (volatiles and non-volatile polymers)
- 2: Volatiles emitted upon heating the film at 100 °C.

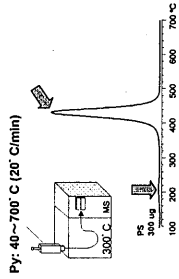
Adaptability of four methods for the wrapping film analysis

- 1: Evolved Gas Analysis (EGA)
- 2: Heart-cut EGA-GC/MS
- 3: SPEE and TD-GC/MS
- 4: Flash pyrolysis

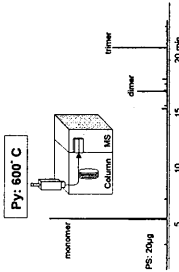
2-2

What is EGA, Heart cut EGA-GC/MS and Pyrolysis?

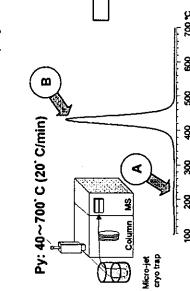
1: Evolved Gas Analysis (EGA)



4: Flash Pyrolysis-GC/MS

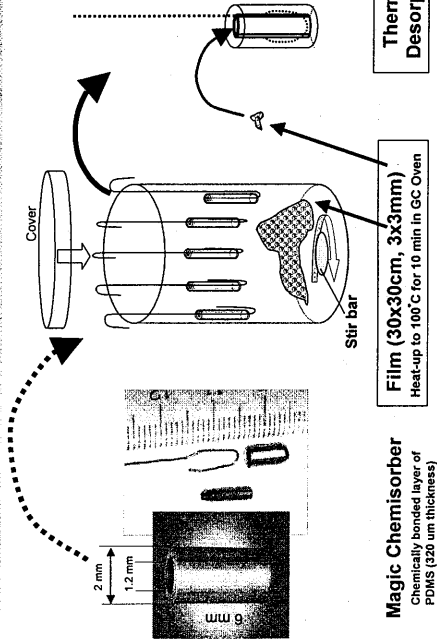


2: Heart cut EGA-GC/MS? (Cryo-trap and HC device)

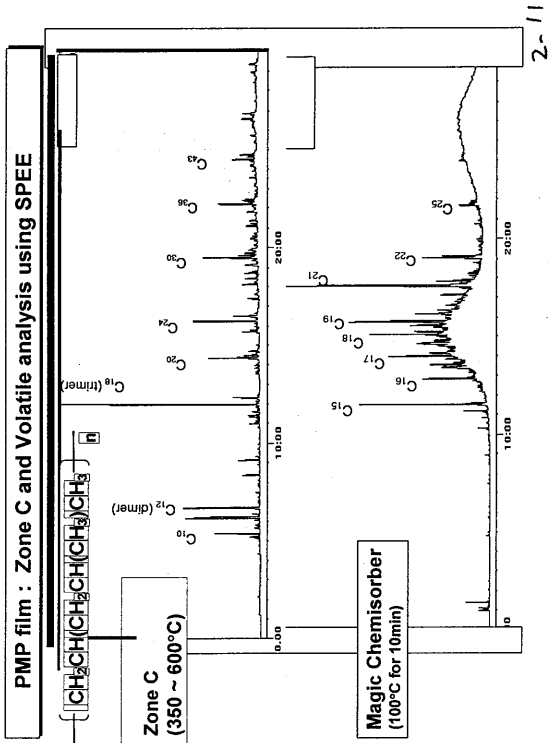
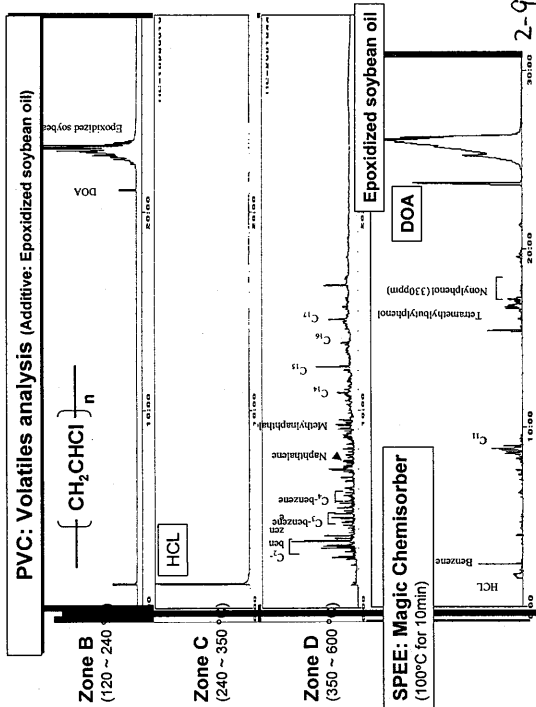


2-3

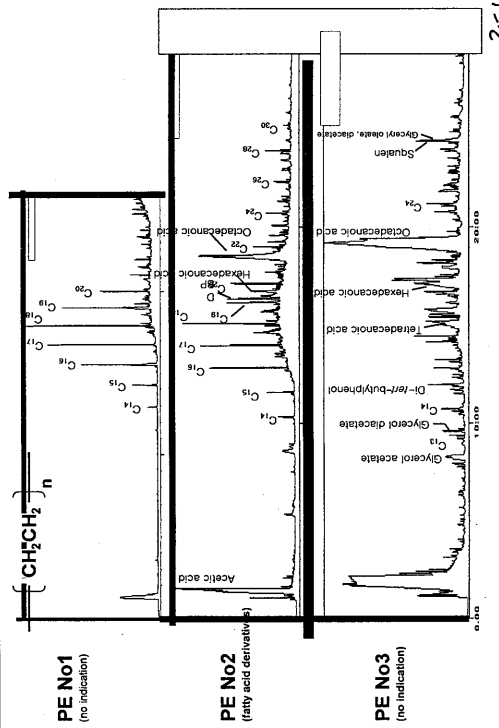
What is SPEE (Magic Chemisorber) and How to sampling the volatiles?



2-4



Polyethylene: Volatile analysis using SPEE



Adaptability of four methods for the present type of analysis

1: Evolved Gas Analysis (EGA)

Thermogram --- Thermal characteristics, Volatiles & Polymers

2: Heart-cut EGA-GC/MS

Precise compositional GC/MS analysis by GC separation for each specific desired zones.

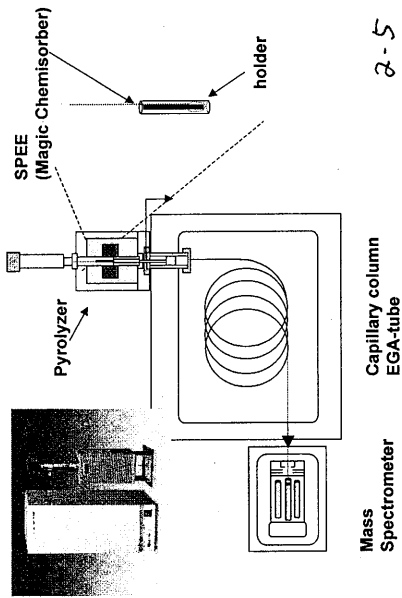
3: SPEE (Magic Chemisorber) and TD-GC/MS

High sensitivity for trace level of volatiles, Easy to handle

4: Pyrolysis

Polymer characterization, Easy to handle, Reliable analysis

Schematic diagram of the TD-GC/MS system



2-5

Analytical Condition

Evolved Gas Analysis (EGA)

Pyrolyzer PY-2020ID, Frontier Lab., Japan
 Analytical Instrument GC/MS Scan $m/z = 35-450$
 Carrier gas He (1.4 ml/min)
 Interface Tube Deactivated EGA tube (2 m long, 0.15mm id.)
 Oven temp. 300°C
 Furnace temp. 40°C-30°C/min-600°C

Heart cut EGA-GC/MS Analysis

Trapping Micro-Jet CryoTrap (Frontier Lab)
 Carrier gas He (1.5 ml/min)
 Column UA1, Frontier Lab. (30 m long, 0.25 mm id, 0.25 μ m film)
 Zone Analysis Temp. based on EGA

SPEE (Magic Chemisorber)

Heating temperature 100°C (10min) for extraction, 280°C for Thermal desorption

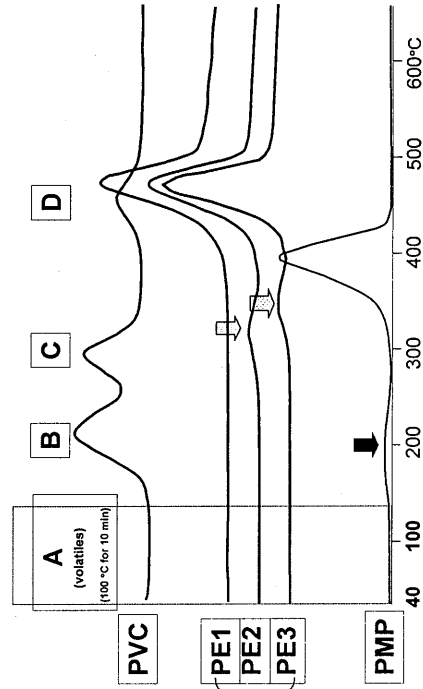
2-6

Composition of Sample Films

Films	Thermal Resistance	Additives	Remark
PVC	- 40 ~120 °C	Fatty acid derivatives, Epoxidized soybean oil Calcium compounds	Good adhesion (Korea)
No1 No2 PE	- 70 ~110 °C - 70 ~110 °C	None Fatty acid derivatives Green tea derivatives	Deodorization Adhesion (Korea)
No3 PMP	- 30 ~120 °C - 30 ~180 °C	Polybutene	Heat resisting

2-7

EGA Thermograms of Five Films



2-8

新規試料導入手法 DTD/DMI (Direct Thermal Desorption / Difficult Matrix Introduction) による 農薬成分分析

○武井義之, 重黒木 明, 倉野光弘, 小川 茂 (ジーエルサイエンス株式会社)
W. Egmond (ATAS GL)

1. はじめに

農産物や加工食品などの残留農薬分析においては、多種多様な夾雑成分を排除するために、前処理操作が非常に複雑となり、測定結果を出すまでに多大な時間を費やすことになる。そこで、「試料をそのまま」、または「簡易前処理を施し」、GC キャピラリーカラムへ試料導入する手法、DTD/DMI システムを開発した。本試料導入法により、前処理操作における GPC クリーンアップ工程を省いた簡易前処理法の提案が可能であり、多検体迅速分析のための新規スクリーニング分析として期待できる。

今回、本システムの基本性能と分析例について検討したので報告する。

2. 装置概要

2.1 96検体自動搬送ロボット

Fig. 1 の点線で囲んだ部分が DTD/DMI システムである。GC 上部に搭載されている部分は、試料注入サンプル搬送動作を行うロボットであり、GC 横に置かれたコントローラー部分は、試料加熱炉（注入入口）の制御を行う。サンプルトレイには、最多で 96 検体を置くことが可能である。

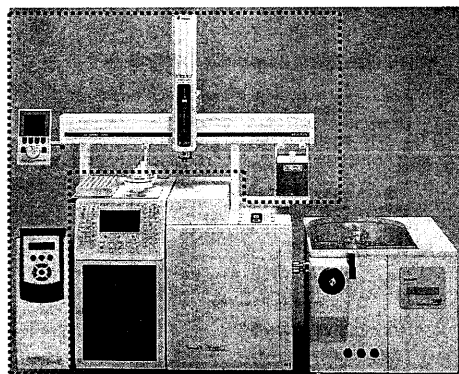


Fig.1 DMI-GC/MS システム

2.2 自動開閉式試料加熱炉

加熱炉ヘッドの開閉は、エアシリンダーに圧縮空気を供給し駆動させる。この動作は、自動搬送ロボットのサンプルチューブ搬送と連動している。

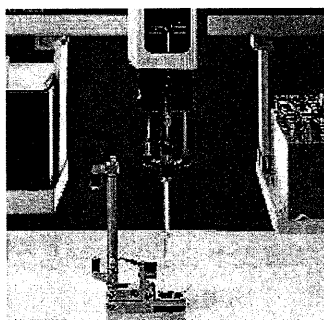


Fig.2 自動開閉式加熱炉と自動搬送ロボットの連動

(Fig.2) カラムヘッドが開放状態のときは、バックフラッシュラインからキャリアーガスが流れ、加熱

炉内へのエア流入を防止する。サンプルチューブ挿入、ヘッドが閉じた後は Sample Sweep 時間を設けサンプルチューブ内のエアを掃引する。また、システム流路 (Fig.3)

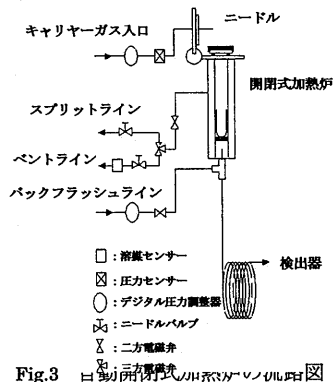


Fig.3 システム流路図

は、完全不活性であり、サンプル位置から分析カラム先端までの距離はおよそ 2cm である。加熱炉は、最高 600°C、16°C/秒での昇温が可能である。

2. 3 サンプルチューブ

Fig.4 に、本システムで使用するサンプルチューブを示す。左が液体をそのまま入れるためのマイクロバイアル（内容量 30 μl）を挿入した、DMI チューブ。右が固体をそのまま入れる DTD チューブである。両者とも上部を、セプタム付キャップで固定する。

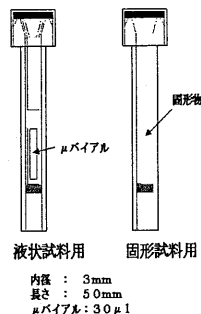


Fig.4 サンプルチューブ

3. 簡易前処理操作について

平成 9 年 4 月に通知された「作物残留農薬迅速分析法」(Fig. 5) は、GPC クリーンアップが盛り込まれた前処理工程が記載されている。最近、作物残留農薬に関する話題がマスコミでも取り上げられ社会問題化しているが、実際に大量の実試料を処理し、分析を行うという現実を考えると、「分析の迅速化」というテーマを追求しなければならない。そこで、本 DMI システムを使用すれば、前処理操作の簡略化の提案が可能となる。具体的には、GPC クリーンアップ工程を省いて得た抽出液を分析する。

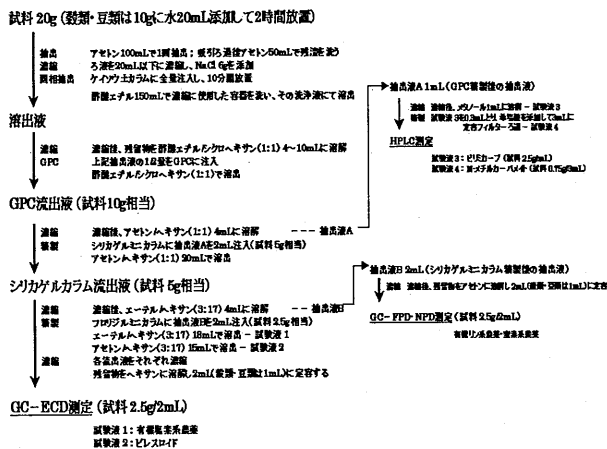


Fig.5 作物残留農薬迅速分析法
(平成 9 年 4 月 8 日付 厚生省生活衛生局長通知より)

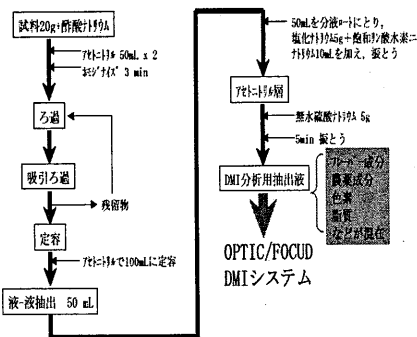


Fig.6 簡易前処理操作の提案

4. DMI による簡易前処理抽出液の分析について

Fig.6 のような操作で得られた抽出液には、色素、脂質などが混在しており通常このような検液はキャピラリーGC に直接導入することはできない。しかし、本法では、色素、脂質などの高分子量成分を DMI サンプルチューブ内のマイクロバイアルに残留させ、分析対象である農薬成分をキャピラリーカラムへ導入するので、分離（キャピラリーカラム）分析（検出器、質量分析計）系への汚染を防止することができる。また、DMI サンプルチューブは、自動化ロボットにより 1 分析毎に交換するので前サンプルの影響は全くない。これについては、分析結果を後述する。

5. 実験結果および考察

5. 1 システム動作中のエアリー漏れ込みについて

質量分析計校正用試料 PFTBA をイオン化室に供給し、ヘッド Close, Open 時のエア成分 (H_2O : $m/z18$, N_2 : $m/z28$, O_2 : $m/z32$) の状況をモニターした。ヘッド開閉のタイミングは、測定開始から 2 分間隔で行った。Fig.7 の左図は、質量分析計の校正用試薬である PFTBA の特長的なマススペクトル ($m/z69$) が顕著に見られるが、どのタイミングにおいても $m/z10\sim69$ の範囲に、エア成分の特長的なマススペクトルは見られない。ヘッド Open 時にエア成分が検出されないということは、バックフラッシュラインからの He キャリヤーガス供給による、He ガスカーテンの効果が発揮されていることを意味している。また、再度ヘッドを Close したときの状況を観察していると、瞬間的にエア成分レベルが上昇するが、直ちに検出されなくなることが確認できた。Fig.8 は、Agilent 社 5973MSD でのオートチューンの結果である。

新規開発した開閉式ヘッドのシール機構とバックフラッシュ機構は十分その効果を発揮していることが判明した。

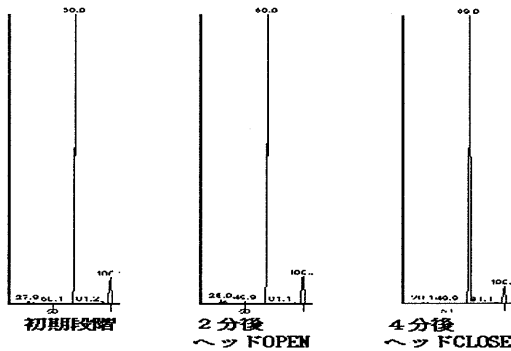


Fig.7 ヘッド開閉時のエアリー漏れ込みについて

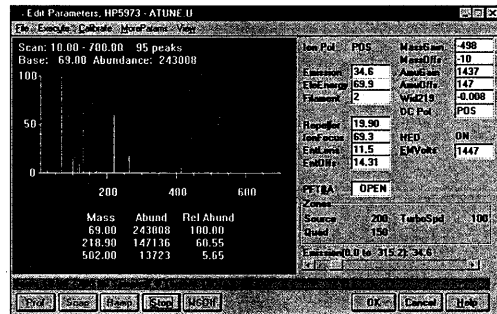


Fig.8 オートチューン結果

5. 2 DMI による農薬成分の繰り返し再現性

Chloroneb, Propyzamide, TPN, Chlorpyrifos, Pendimethalin, Flutranil, CNP, EPN について検討した。濃度は各 5ppm (アセトン溶媒) であり、マイクロバイアルへの注入量は $10\mu l$ である。

Table 1 DMI の繰り返し再現性結果

成分名	ピークエリア値			CV (%)
	①	②	③	
Chloroneb	105911355	101640535	106292903	2.02
Propyzamide	189520671	195636252	216472488	5.75
TPN	99430311	101252427	109540734	4.25
Chlorpyrifos	137942634	151918530	154217393	4.86
Pendimethalin	234938872	220588284	236697940	3.37
Flutranil	148336201	149439798	159341895	3.25
CNP	587107493	541678017	588643926	3.81
EPN	131489554	137439657	136669276	2.31

5. 3 DMI による農薬成分の検量線作成

再現性試験と同様なサンプルと分析条件で検討した。濃度は、10ppm, 20ppm, 50ppm とした。

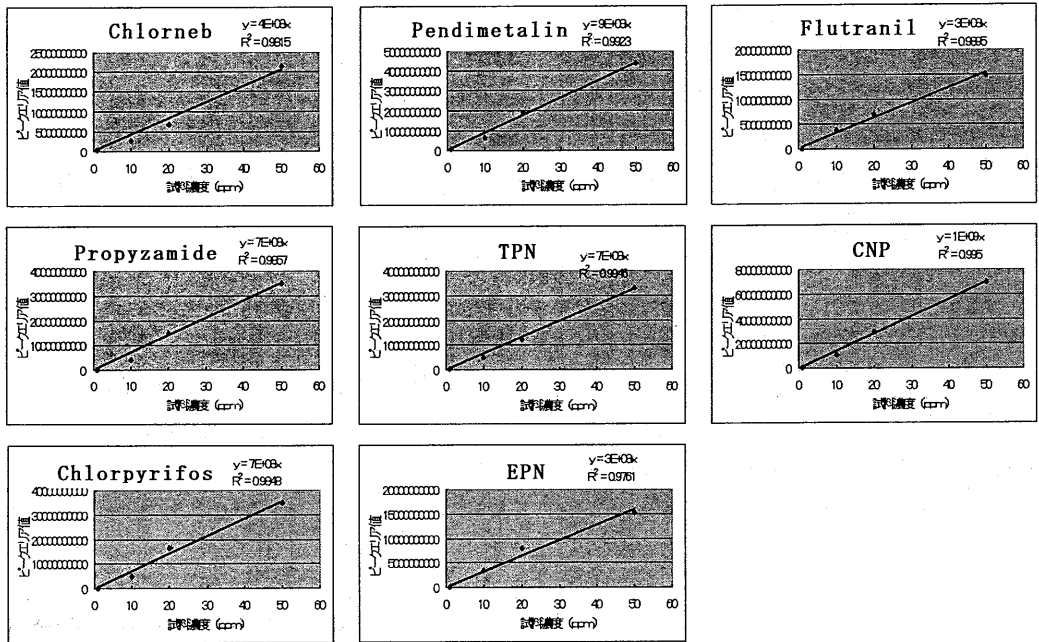


Fig. 9 DMIによる各農薬成分の検量線

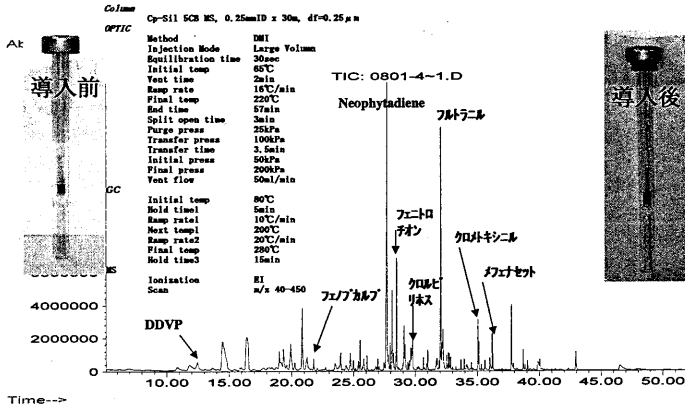
5. 4 実試料の簡易前処理操作とDTD/DMIによる分析例

農薬 67 成分の標準試料 (各成分濃度 3ppm) を、簡易前処理操作で得られた抽出液に添加し分析を行った。

Table 2 今回検討した農薬 67 成分一覧

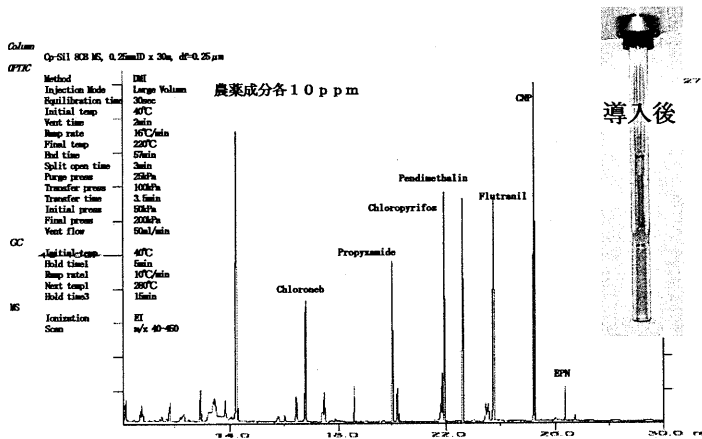
成分名	分子量	沸点	成分名	分子量	沸点
1 イソキサチオン	313.3	160°C/0.15mmHg	35 クロメトキシニル	314.1	
2 イソフェンホス	345.4		36 クロルニトロフェン(GNP)	318.6	21.0°C/6-7mmHg
3 エチルチオメトン	274.4	62°C/0.01 mmHg	37 シアナジン	240.7	
4 クロルピリホス	350.6		38 シクロベニル(DBN)	172	
5 シクロロピス(DDVP)	221		39 ジチオピル	401.4	
6 トリクロロホス(DEP)	257.4		40 シマジン(CAT)	201.7	
7 ビリダフェンチオン	340.3		41 シメトリン	213.3	
8 フェントロチオン(MEPXスミチオン)	277.2		42 チオベンカルブ	357.8	128-129°C/0.5-10-3mmHg
9 フェンブカルブ(BPMC)	207.3	112-113°C(0.02mmHg)	43 テニルクロール	323.8	
10 フェンチオン(MPP)	279.3		44 テルブカルブ(MBPMC)	277.4	
11 フェントエート(PAP)	320.4		45 テルブチラジン	229.7	
12 プロブフェジン	305.4		46 トリクロピルピトキシエチル	356.6	
13 α-ベンゾエピン	406.9		47 トリフルラリン	335.3	96-97°C (24Pa)
14 マラチオン	330.4	156-157°C/0.7mmHg	48 ナプロバミド	271.4	
15 EPN	323.3		49 ビフェノックス	342.1	
16 イソプロチオラン	290.4	167-169°C/0.5mmHg	50 ビラジキシフェン	438.7	
17 イプロジオン	330.2		51 ビリブチカルブ	330.4	
18 イプロベンホス(IPP)	288.4		52 プタクロール	311.9	156°C (0.5mmHg)
19 エチフェンホス	310.4	154°C/0.01 mmHg	53 プタミホス	332.4	
20 エトリアゾール(エクロメゾール)	247.5		54 プレチラクロール	311.9	135°C (0.001 mmHg)
21 キャプタン	300.6		55 プロバジン	229.7	
22 クロロタロニル(TPN)	265.9	350°C	56 プロビザミド	256.1	
23 クロロネブ	207.1		57 プロモブチド	312.3	
24 トルクロホスメチル	301.1		58 ベンチメタリン	281.3	
25 フサライド	271.9		59 ベンフルラリン(ベスロジン)	335.3	
26 フルトラニル	323.3		60 ベンフレセート	256.3	
27 プロベナゾール	223.3		61 メチルダイムロン	268.4	
28 ベンシクロン			62 メフェナセート	298.4	
29 メタラキシル	279.3		63 モリネート	187.3	
30 メプロニル	269.4		64 イソキサチオンオキシソ	297.3	
31 アトラン	215.7		65 ダイアジノンオキシソ	289.3	
32 アラクロール	269.8		66 フェントロチオンオキシソ(MEPオキシソ)	261.7	
33 エスプロカルブ	265.4	135°C	67 マラオキシソ	314.3	
34 オキサジアソ	345.2		68 EPNオキシソ	307.2	

5. 4. 1 DMIによるホウレン草抽出液の分析



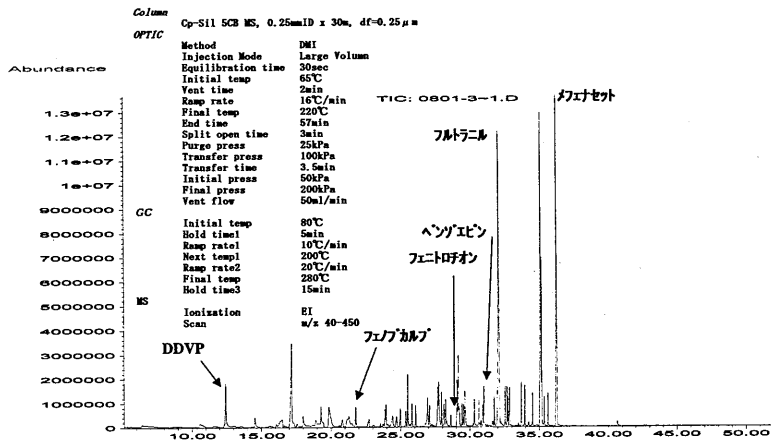
注入前と後のDMIサンプルチューブを左右に示す。加熱温度 220℃は、農薬成分をカラムへ導入し、色素成分などをマイクロバイアルに残留させる。オープン最高温度 (280℃) でのベースライン上昇が全く見られなかった。

5. 4. 2 DMIによるオレンジ抽出液の分析

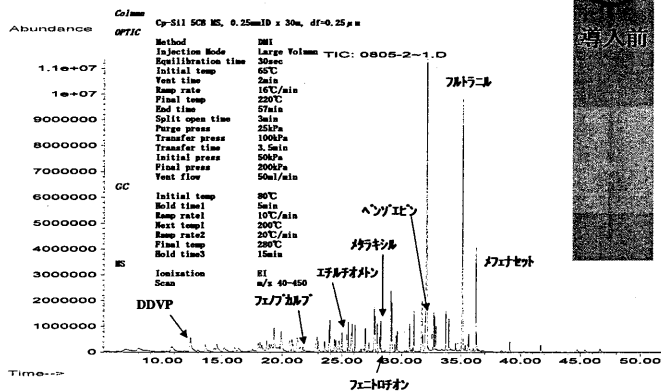


オレンジ抽出液の分析も、分析後のマイクロバイアル内には、褐色の物質が残留した。

5. 4. 3 DMIによるダイコン抽出液の分析

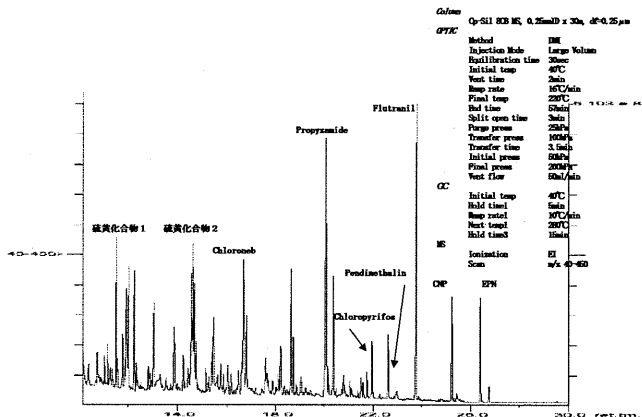


5. 4. 4 DMI によるエダマメ抽出液の分析



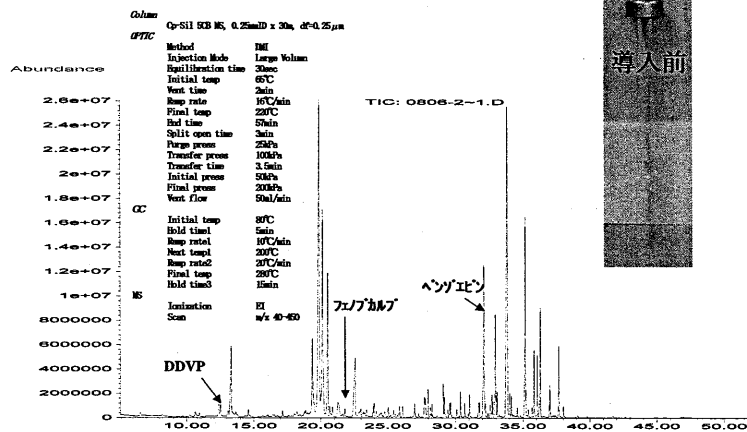
エダマメ抽出液は、分析前は若干うすい緑色を呈していた。

5. 4. 5 DMI によるタマネギ抽出液の分析

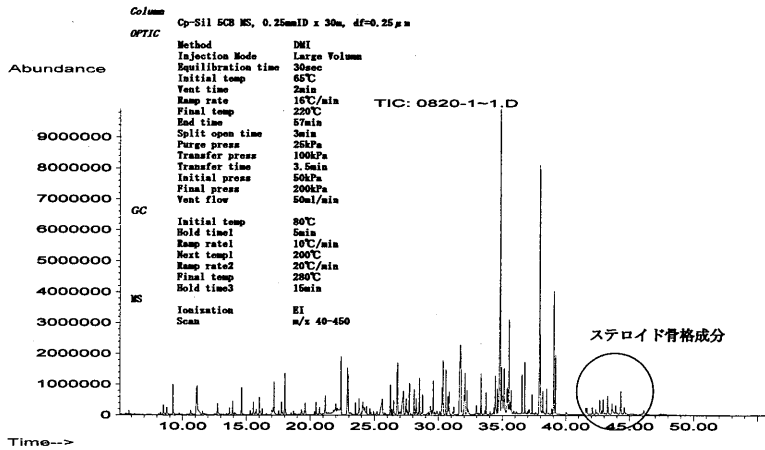


タマネギ特有のフレーバー成分を反映した成分ピークがクロマトグラフ前半に多く見られた。

5. 4. 6 DMI によるショウガ抽出液の分析



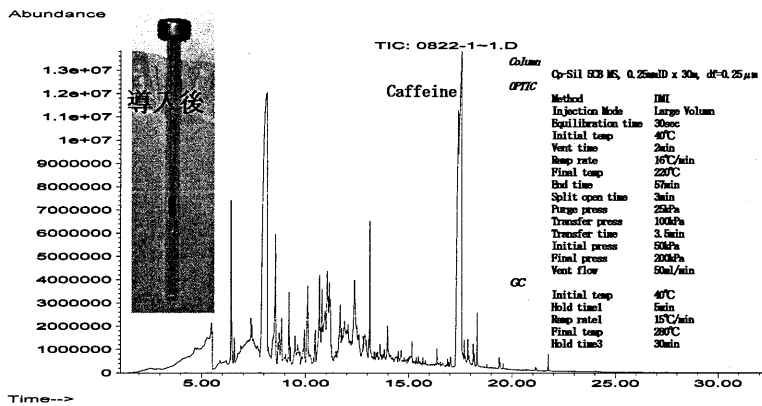
5. 4. 7 DMI による食用油抽出液の分析



円で囲んだオープン温度最高温度(280°C)領域において、ステロイド骨格を持った成分の溶出が確認できた。

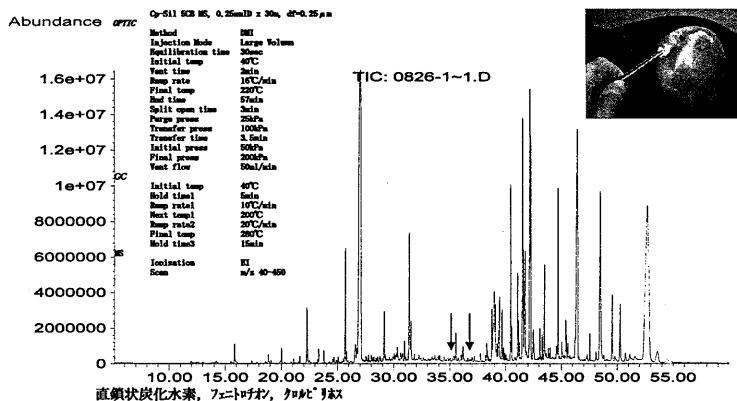
5. 4. 8 DTD によるインスタントコーヒーの分析

重量: 2mg



5. 4. 9 DTD によるリング表面拭き取り成分の分析

ガラスフィルター16mg



アセトニトリルを含浸させたガラスフィルターでリング1個の表面を拭き取りDTDで220°Cで加熱し分析した。フレーバー成分や直鎖上炭化水素を確認できた。

6. まとめ

新規分析手法と自動化システムの提案にあたり、最も懸念していたエアリークの問題は、実験結果が示すように全く問題ないことが判明した。また、本システムは、固体、液体中成分の多検体自動分析に有効であり、DMIによる試料導入は、色素などの高分子量成分をサンプルチューブ内のマイクロバイアル内に残留させることができるので、従来の前処理操作における GPC クリーンアップ工程を省略できる。これにより、試料前処理時間の短縮化が図られ、多検体迅速分析を実現可能となる。

今後、実試料による多検体分析を重ね、残留農薬スクリーニング分析手法としての信頼性を高めていきたい。

マイクロスケール パージ & トラップ (MPT) – GC/MS

西川計測株式会社
分析営業本部 古館 肇

1. はじめに

分析の対象となる化合物は、通常さまざまなマトリックス (夾雑成分) と共存しているため、GC, GC/MS で微量成分分析を行う際は、抽出、濃縮などの何らかの前処理が必要になる。これまでに GC, GC/MS の前処理として、ヘッドスペース法、パージ&トラップ法、超臨界流体抽出法、固相抽出法、SPME 法など開発され、さまざまな分野で使用されている。このうちパージ&トラップ法は、水中の VOCs (揮発性有機化合物) 分析における前処理として利用されているが、最近では、この原理をマイクロスケール化して、大気中の VOCs 分析、食品中の香気成分分析に応用した手法が開発されている。この手法では、低温濃縮時に問題となる共存の水と二酸化炭素の除去を効率的に行い、かつ濃縮した全量を GC, GC/MS に導入できるため、高感度な分析が可能である。ここでは、キャニスターもしくは大容量のスタティックヘッドスペースサンプリングとマイクロスケールパージ&トラップ法を用いた濃縮装置を組み合わせたシステムおよびその応用例を紹介する。

2. 低温濃縮時における水分の除去方法

2-1 Nafion (イオン交換膜) ドライヤー

Nafionドライヤーを使い、Nafion チューブ周囲に対向乾燥ガスを流し、乾燥ガス気流に水分を移行させ除去する方式。低分子化合物の拡散や PVOCs (極性揮発性有機化合物, 水溶性化合物) の損失があり、対象成分が限定される。

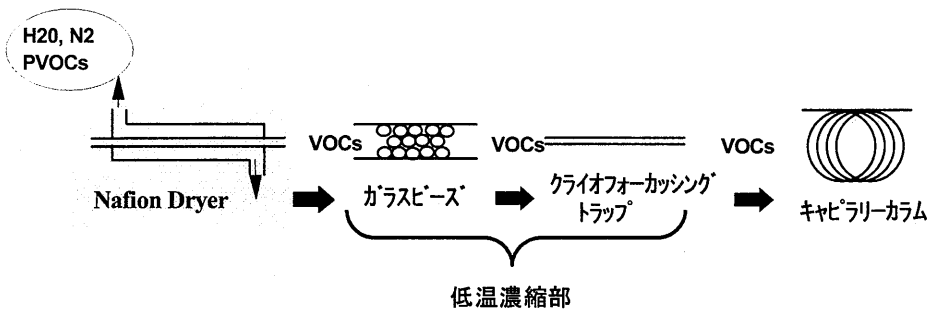


図 1 Nafionドライヤーのイメージ

2-2 ドライパージ

低温濃縮部分に疎水性吸着剤を用い VOCs を吸着させながら、不活性ガスを通気させ、VOCs をトラップに残しつつ、水分などを除去している。水分と同時にパージされる破過容量の小さい PVOCs や VVOCs 成分も損失する恐れがあるため対象成分により条件の最適化が求められる。

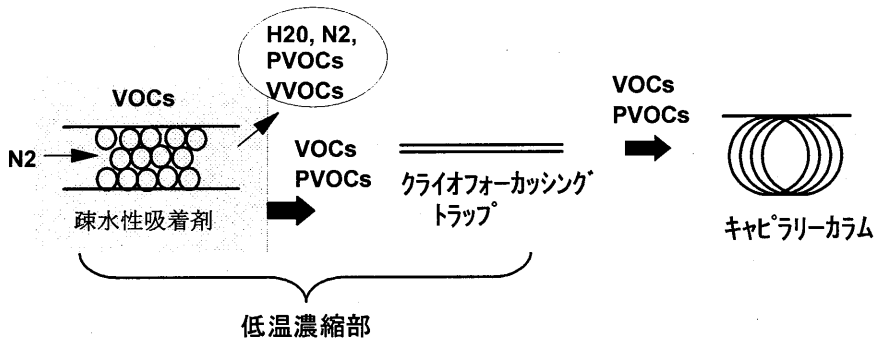


図2 ドライパージのイメージ

2-3 マイクロスケールパージ&トラップ

低温濃縮部の1段目にガラスビーズトラップ、2段目にTenaxトラップを用い、この間でマイクロスケールパージ&トラップを行う。まず、ガラスビーズトラップを極低温(-150°C)に冷却しておき、窒素、酸素を除く全成分(VOCs, CO₂, H₂O)をトラップする。その後、ガラスビーズトラップを室温程度に加熱し、2段目のTenaxトラップを冷却する。ガラスビーズトラップ表面の水分(約10ul)からVOCsをパージさせ、水分をガラスビーズトラップに残し、VOCsをTenaxトラップへ移動させる。Tenaxトラップでは、二酸化炭素は破過するため、VOCsのみをTenaxトラップへ吸着させることができる。この方法を用いれば、従来困難であったVVOCs, VOCs, PVOCsの一斉分析が可能である。

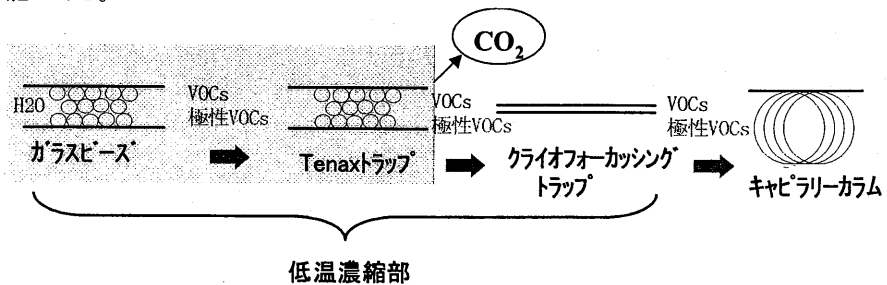


図3 マイクロスケールパージ&トラップのイメージ

室温近辺における水の蒸気圧とVOCsの蒸気圧は近似しているために(表1)、室温近辺においては大量に存在する水と、極微量のVOCsの気相への移行は同程度となる。従って、大部分の水はガラスビーズトラップに残り、VOCsはわずかなパージ(40-80ml)によって簡単に気相に移行することがわかる。図5にパージボリュームとレスポンスの関係を示す¹⁾。これによりアルコール等の極性成分についてもTenaxトラップへの移行が確認できる。

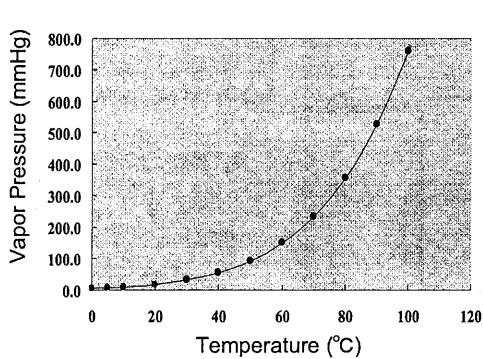


図4 水の蒸気圧と温度の関係

Vapor pressure (25°C)	
Water	24mmHg
Vinyl chloride	3316mmHg
Chloroform	192mmHg
Benzene	95mmHg
Toluene	30mmHg
m-xylene	10mmHg
Ethanol	58mmHg
Acetone	221mmHg
Acrylonitrile	110mmHg

760mmHg=101.3kPa

表1 25°Cにおける水とVOCsの蒸気圧

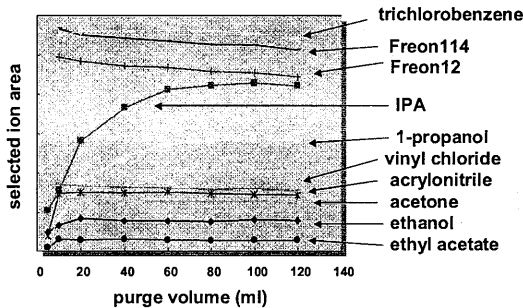


図5 パージボリュームとレスポンスの関係¹⁾

3. 自動濃縮装置

環境大気中のVOHAPs(揮発性有機有害大気汚染物質)や食品/植物からのヘッドスペースガスに含まれるVOCs、PVOCsやVSCs(揮発性硫黄化合物)はppt-ppbの濃度範囲にあることが多いため、実際の分析では濃縮のステップが必要になる。このステップでは、いかに分析対象成分であるVOCsを確保しながら、代表的なマトリクスである水分と二酸化炭素を効率よく除去するかがポイントとなる。また、食品/植物からの揮発成分中に多く含まれるPVOCsやVSCsのロスを低減するために不活性な

フューズドシリカでコーティングしたサンプルパスなどを使用することも重要である。図6に Entech 社のマイクロスケールパージ&トラップシステム Entech 7100A 自動濃縮装置の流路を示す。

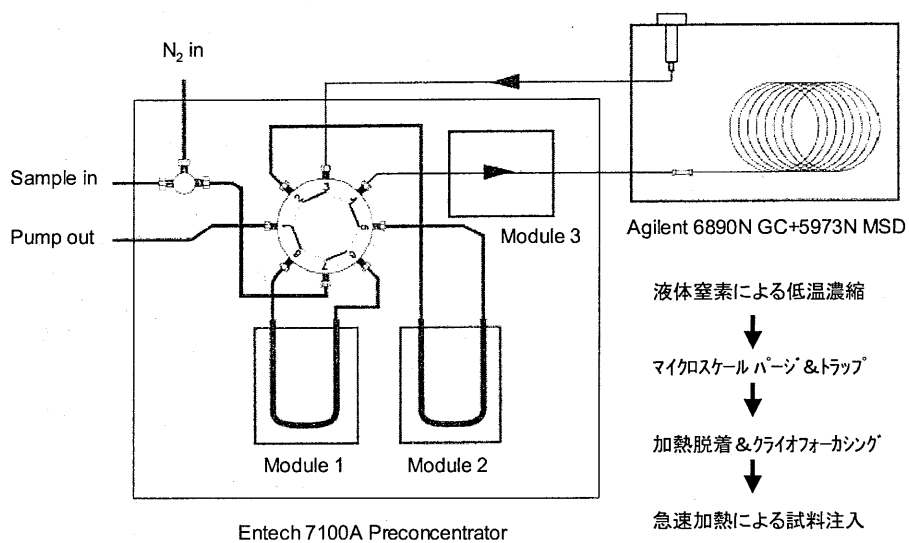


図6 Entech 7100A 自動濃縮装置の流路

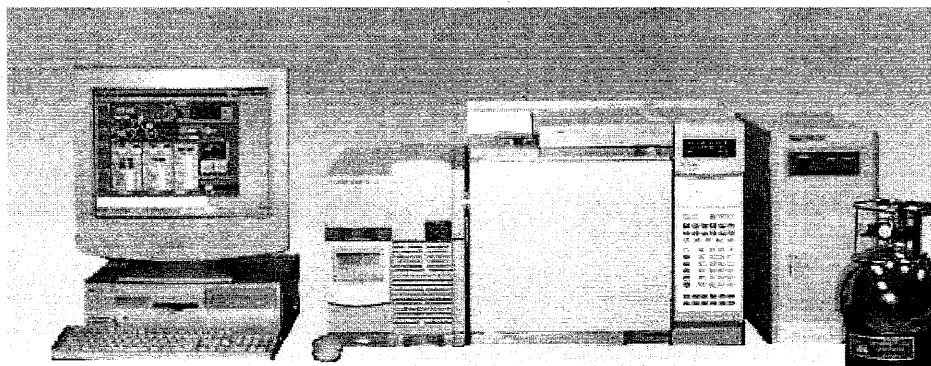


図7 Entech 7100A 自動濃縮装置と Agilent 6890N/5973N GC/MSD

4. 自動濃縮装置を用いた分析例

4-1 キャニスターを用いた揮発性有機有害大気汚染物質

環境大気中の揮発性の高い有害化学物質の測定には、キャニスター法が採用されている。現場でキャニスターによる一定時間平均化試料採取を行い、ラボにて濃縮装置を用いて濃縮し GC/MS によって高感度分析を行う。その際、目的成分である VOCs は $10^{-4}\%$ (ppbv) の濃度レベルであるが、その他大部分の成分である、窒素は 77-78%、酸素は 21-22%、アルゴンは 1%、水は 0-3%程度、二酸化炭素は 0.03%程度が存在している。図 8 にマイクロスケールページ&トラップ法を用いて測定した環境大気 (郊外) のトータルイオンクロマトグラムを示す。水と二酸化炭素の影響を受けずに ppt-ppb レベルの測定ができていることが分かる。

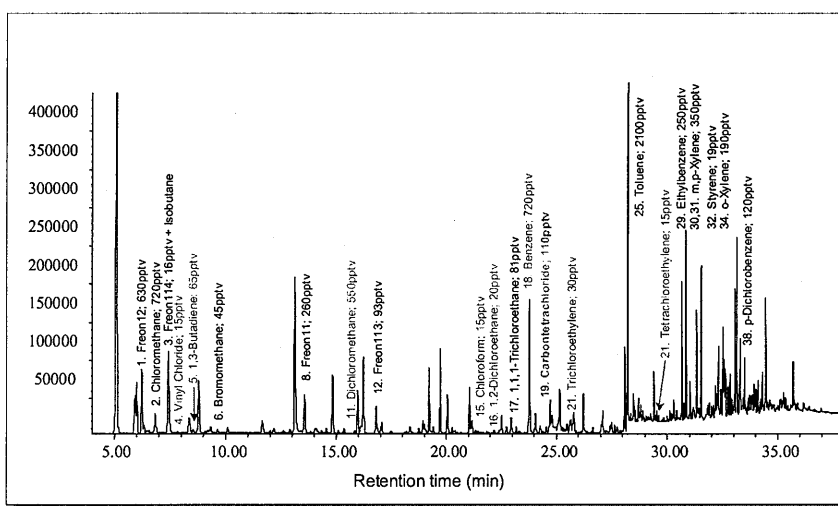


図 8 環境大気試料の分析結果 (郊外大気、24 時間減圧採取)

4-2 大容量スタティックヘッドスペースによる香気成分分析

有害大気汚染物質の試料採取にはキャニスターを使用しているが、適当な容器にサンプルをそのままの形態に入れて、サンプルから発生するヘッドスペースガスを濃縮することもできる。また、サンプリングプローブにより包装された食品内のヘッドスペースガスも直接採取することが可能である (図 13)。これによって、一般的なヘッドスペースサンプラー (10-20ml バイアル) よりも大量に試料を導入でき、かつ濃縮して分析することが可能になる。

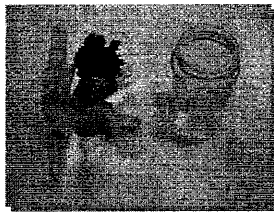


図 9 花部分と 375ml 容器

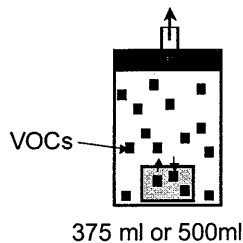


図 10 大容量スタティックヘッドスペースのイメージ

ニラには VSCs が多成分存在することが知られている。1cm に切断したニラを容器に入れ、ヘッドスペースガス 100ml をマイクロスケールパージ&トラップ法を用いて分析した。図 11, 12 より、揮発性、吸着性、反応性の高い VSCs が水、二酸化炭素の影響を受けずに、感度良く測定できていることが分かる。

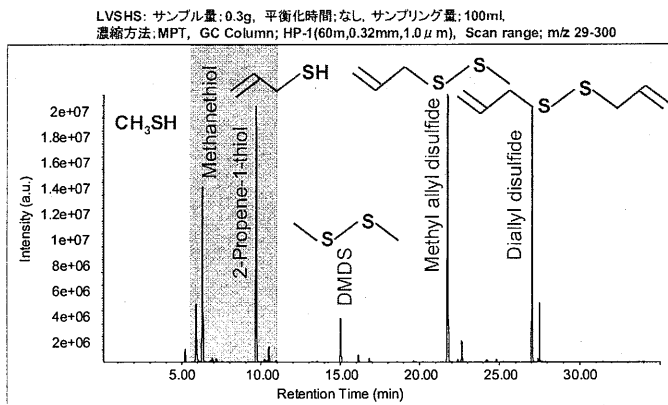


図 11 ニラの大容量スタティックヘッドスペース分析結果

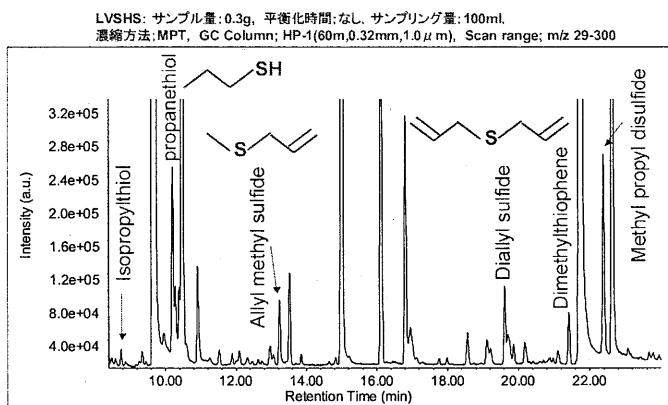
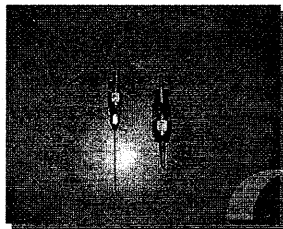


図 12 ニラの大容量スタティックヘッドスペース分析結果 (図 11 の拡大)



自動濃縮装置の試料導入部に
シリンジニードルなどを装着



図 13 サンプルングプローブを応用して包装された食品内のヘッドスペースガスの採取

4-3 呼気の分析²⁾

呼気中の VOCs 分析には、肺からの代謝成分や口腔内の VOCs、VSCs の測定などがある。人間の呼気には、相対湿度として 95% 以上の水や、二酸化炭素が約 4% 含まれている。これらの高マトリクス中の VOCs や VSCs を測定する場合も、マイクロスケールパージ&トラップ法を用いることにより、高感度に測定が可能となった。呼気のサンプリングには、内面をフューズドシリカでコーティングしたキャニスターを用い、口臭の原因物質と考えられる VSCs の分析を行った (図 14)。

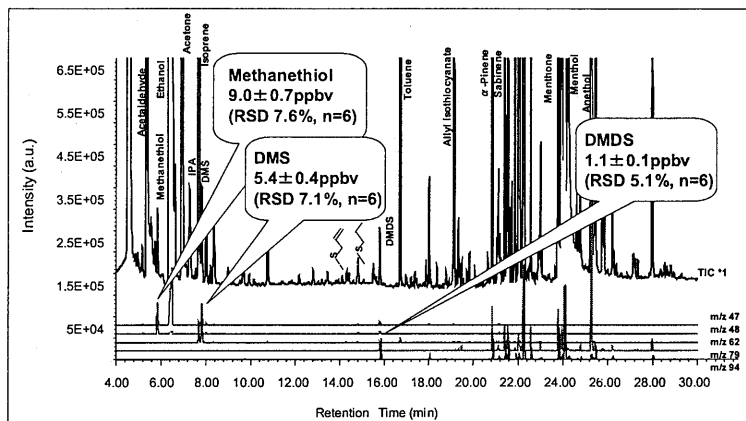


図 14 呼気中の揮発性硫黄化合物のトータルイオンクロマトグラム²⁾

5. まとめ

キャニスターおよび大容量スタティックヘッドスペースサンプリングなどの導入系と、マイクロスケールパージ&トラップ法を用いた濃縮装置を組み合わせたシステムにより、低温濃縮時に問題となる水と二酸化炭素の除去が効率よく行え、かつ濃縮した全量を GC, GC/MS に導入できるため、高感度な測定ができる。更に、測定対象成分のロス を低減させるために不活性なフューズドシリカでコーティングしたサンプルパスを使用することにより、VOCs, PVOCs, VOCs に加え、反応性、吸着性の高い VSCs の測定も可能となる。大気中/土壌中の VOCs 分析、食品/飲料/植物などの香気成分分析、食品/飲料/オーラルケア製品など中のオフフレーバー分析など、適用範囲がさらに広がることが予想される。

References

- 1) N.Ochiai, A.Tsuji, N.Nakamura, S.Daishima, D.B.Cardin,
J. Environ. Monit., First published as an advanced article on the web (2002).
- 2) N.Ochiai, M.Takino, S.Daishima, D.B.Cardin,
J. Chromatogra. B, 762 (2001) 67.

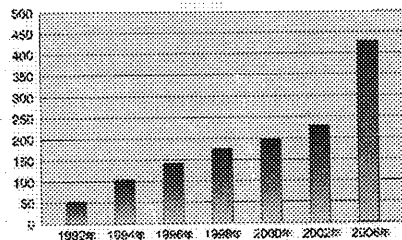
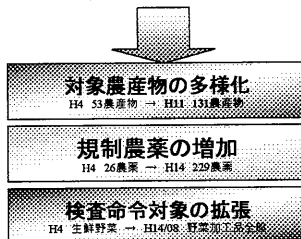
GC/MSによる食品中の 残留農薬分析

(株) 島津製作所
分析計測事業部 応用技術部
東京CSC 橘和 丘陽
Kitsuwa@shimadzu.co.jp

1

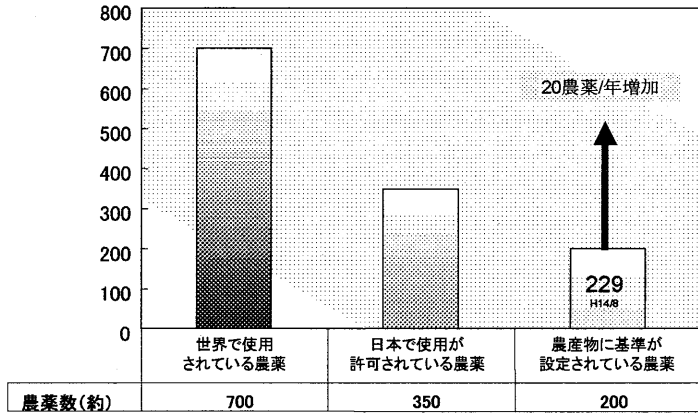
食品の安全管理を求められています

- ・輸入食品の増加 (カロリーベースで約54%を依存 H10年)
(ポストハーベストによる農薬残留の問題)
- ・国内と海外で使用される農薬の違い
- ・従来検査対象は生鮮野菜だけであった
- ・食品安全衛生管理の要求 規制農薬数の増勢



2

農薬数



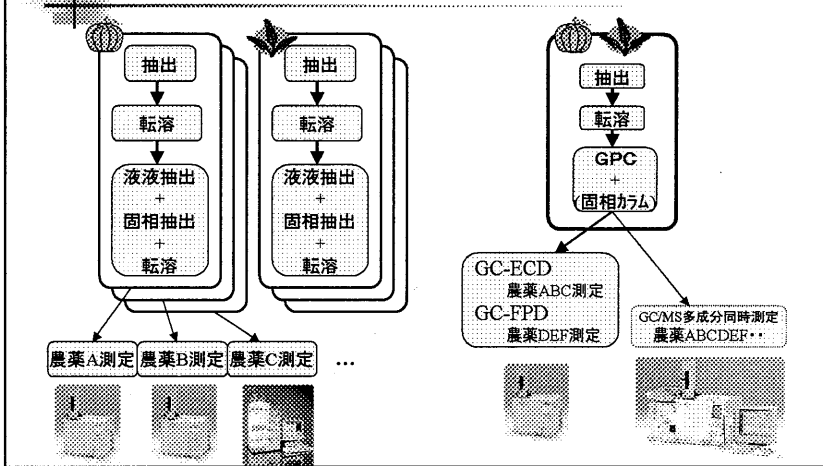
3

試料溶液の調整及び測定

- 作物からの溶出
- 農薬の抽出・精製
 - ・液-液分配
 - ・固相抽出
 - ・カラムクロマトグラフィー
 - ・ゲル浸透クロマトグラフィー
 - ・凝固処理 等々
- 測定
 - ・GC-FID, GC-ECD, GC-FPD等
 - ・GC/MS
 - ・LC
 - ・LC/MS

4

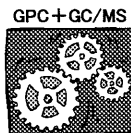
従来法(個別分析法)と 迅速分析法(多成分同時分析法)の比較



GPCとGC/MSのオンライン化

■ GPCとGC/MSの接続

- 操作の完全自動化
- 閉鎖系システムの構築

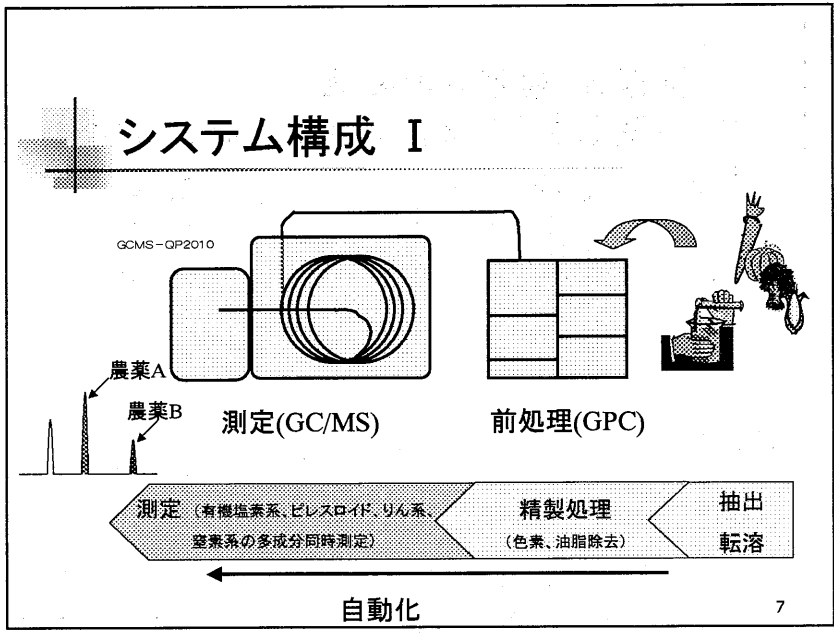


1996年大阪府立公衆衛生研究所、
昭和電工株式会社との共同実験開始

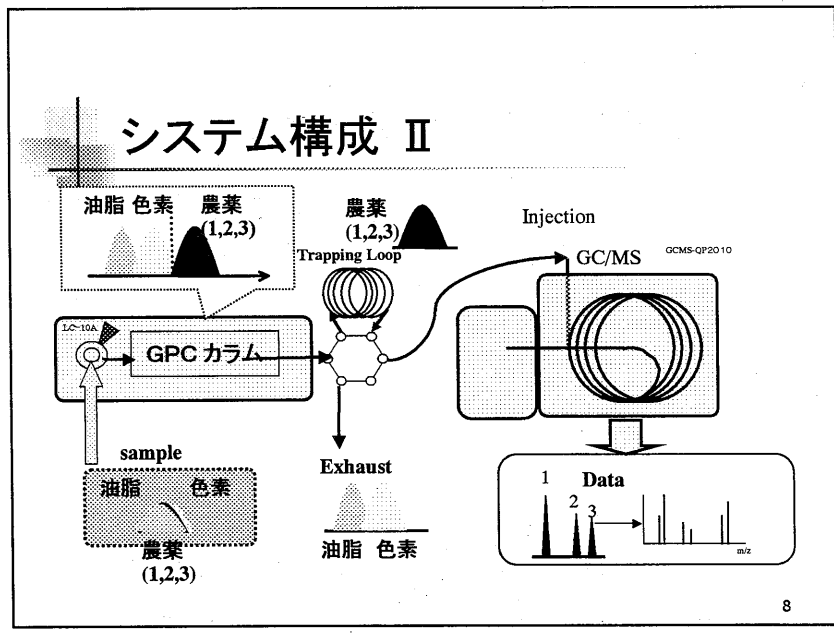
迅速分析法からの発展

- ① 簡易分析法の開発
 - ・ 操作が更に簡便化
 - ・ 多検体処理に有利
- ② 有害有機溶媒の使用量削減
 - ・ 大気放散量の低減
- ③ 信頼性の向上
 - ・ 完全自動化による誤差の縮小
 - ・ 周辺環境からの汚染防止

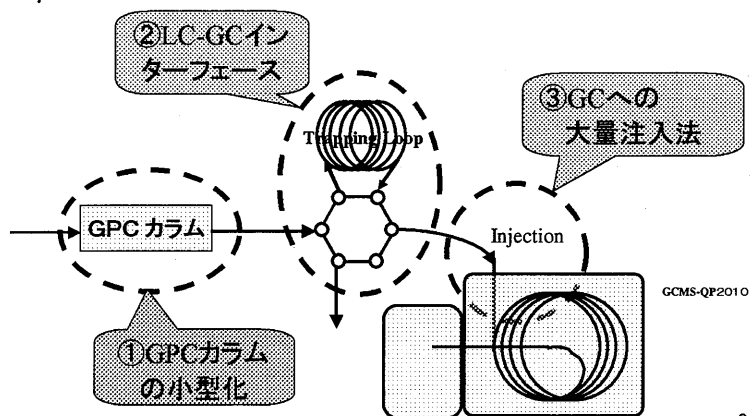
システム構成 I



システム構成 II



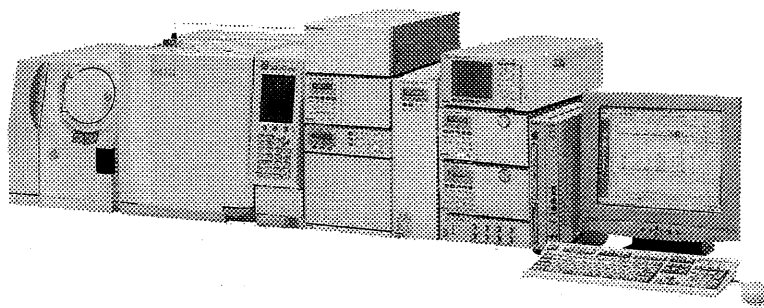
システム開発検討項目



9

オンラインGPC-GC/MS

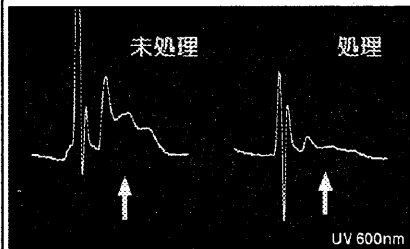
Prep-Q



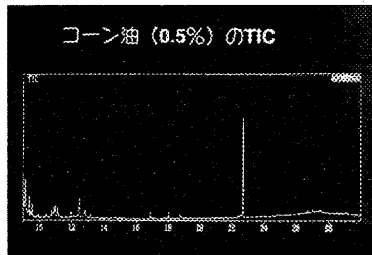
10

GPCクリーンアップの効果

クロロフィル(色素)の除去



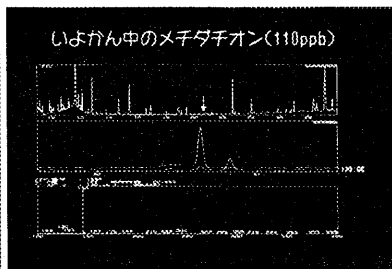
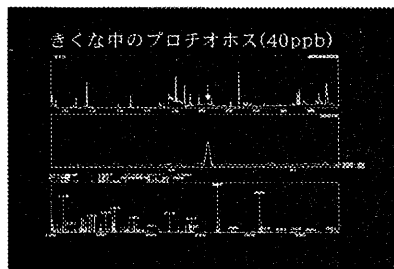
コーン油の添加



出典: オンラインGPC-GC/MSによる食品中残留農薬の分析
大阪府立公衆衛生研究所 北川幹也, 堀伸二郎ら
日本食品衛生学会第77回学術講演会

11

実試料分析例



出典: オンラインGPC-GC/MSによる食品中残留農薬の分析
大阪府立公衆衛生研究所 北川幹也, 堀伸二郎ら
日本食品衛生学会第77回学術講演会

12

Prep-Q測定可能農薬一覧①

農薬名	添加濃度(ppb)	ジャガイモ	ボンカン	ホウレンソウ	コメ	リンゴ
DDVP	50	○	○	○	○	○
isoprocarb	50	○	○	○	○	○
fenobucarb	50	○	○	○	○	△
PHC	50	○	○	○	○	○
ethoprophos	50	○	○	○	○	○
chlorpropham	50	○	○	○	○	△
saltion	50	△	○	○	○	○
bandocarb	50	○	△	○	○	△
α-BHC	25	△	○	○	○	△
thiometon	50	○	○	△	○	○
carbofuran	50	○	○	○	○	○
quintozene	50	○	△	○	○	△
terbufos	50	○	○	○	○	○
cyanophos	50	○	○	○	○	○
diazinon	50	○	△	○	○	○
disulfoton	50	○	○	○	○	○
etrimfos	50	○	×	○	○	○
tefluthrin	50	○	△	○	○	○
pirimicarb	50	○	○	△	○	△
IBP	50	○	○	○	○	○
dichlofenthion	50	○	△	○	○	○
chlorpyrifos-methyl	50	○	△	○	○	○

○ : 回収率80~110%かつCV値<10%

△ : 回収率70~80%、110~120%かつCV値<20%

× : 回収率70%以下、120%以上かつCV値>20%

13

Prep-Q測定可能農薬一覧②

農薬名	添加濃度(ppb)	ジャガイモ	ボンカン	ホウレンソウ	コメ	リンゴ
parathion-methyl	50	△	○	△	○	○
tolclofos-methyl	50	○	○	○	○	○
NAC	50	△	○	△	○	○
pirimiphos-Me	50	○	△	○	○	△
WEP	50	○	○	○	○	○
dichloruanid	50	○	○	△	△	△
esprocarb	50	○	○	○	○	○
malathion	50	○	○	○	○	○
chlorpyrifos	50	○	×	○	○	○
fenthion	50	○	○	○	○	○
dithofencarb	50	△	△	○	○	△
parathion	50	○	△	○	○	×
ftalide	125	×	△	△	○	○
pirimiphos-ethyl	50	○	△	○	○	△
pendimethalin	50	○	△	○	○	○
α-CVP	50	○	×	○	○	○
β-CVP	50	○	○	△	○	○
quinalphos	50	○	○	△	○	○
PAP	50	○	△	○	○	○
procyimidone	25	○	△	△	△	△
methidathion	50	△	△	△	○	×
bromophos-ethyl	50	○	△	△	○	△

○ : 回収率80~110%かつCV値<10%

△ : 回収率70~80%、110~120%かつCV値<20%

× : 回収率70%以下、120%以上かつCV値>20%

14

Prep-Q測定可能農薬一覧③

農薬名	添加濃度(ppb)	ジャガイモ	ボンカン	ホウレンソウ	コメ	リンゴ
butamifos	50	○	×	○	○	△
prothiofos	50	△	△	○	○	○
prothiochlor	50	△	○	△	△	△
isoprotholane	50	△	○	△	△	△
sp-DEE	25	△	○	△	△	○
chlorbenzlate	125	○	○	△	○	○
fensulfotion	50	○	×	△	△	△
ethion	50	○	△	△	○	○
trithion	50	○	×	△	○	○
edfenphos	50	△	△	△	×	△
propiconazol-1	125	○	△	△	○	×
propiconazol-2	125	△	△	△	○	×
lenacil	50	○	△	△	○	×
pyridaphenthion	50	△	△	△	×	△
EPN	50	○	△	△	×	△
dicofol	125	×	○	△	○	○
mefenacet	50	○	△	△	○	×
fenalimol	50	○	△	△	△	×
bitertanol-1	50	○	△	△	○	×
bitertanol-2	50	○	×	○	△	×
pyridaben	50	○	○	△	○	△
fluvalinate-1	50	△	×	△	○	×
fluvalinate-2	50	△	×	○	△	△

○：回収率80~110%かつCV値<10%

△：回収率70~80%、110~120%かつCV値<20%

×：回収率70%以下、120%以上かつCV値>20%

15

まとめ

- 残留農薬の効率化の追求
 - GPCクリーンアップシステムを用いる
 - オンラインGPC-GC/MSを用いる
- 信頼性の向上
 - 負化学イオン化法を使用する

16

パルス型炎光光度検出器による 残留農薬の高感度分析

(株) 日立サイエンスシステムズ 河原井 雅子

1. 緒 言

近年、食の安全性について感心が高まっています。食品中残留農薬は、食品衛生法で現在229農薬を規制していますが、全世界で使用されている農薬は700種類を越えるとも言われており¹⁾、輸入食品に対応するため規制農薬数はさらに増加する傾向にあります。このような状況下、迅速な多成分一斉分析法が必要なことから、近年GC/MSを用いた多成分一斉分析法が種々検討されています。しかし、夾雑物の影響により十分な感度が得られない農薬もあり多成分一斉モニタリングが困難であるのが現状です²⁾。

今回は、選択性が高く夾雑物の影響が少ない、パルス型炎光光度検出器(P-FPD)を用い、有機リン系農薬を高感度に分析した例を紹介します。

2. P-FPDの原理

P-FPDは、時間分割測定を行なうことによりノイズ、バックグラウンドを減少させ、さらに時間積分された信号を検出することにより、従来のFPDより高感度検出が可能です。また、コンバスタ内に引火してから発光するまでの時間は、元素によって時間差があるので、光を取り込むタイミングを電氣的に制御することで、特定元素の分析の選択性も向上します。特に今回のように夾雑成分として炭化水素やイオウ化合物が含まれる試料では、電氣的に制御するパラメータであるGate delay, Gate widthを調整することにより、リンの選択性が向上します。

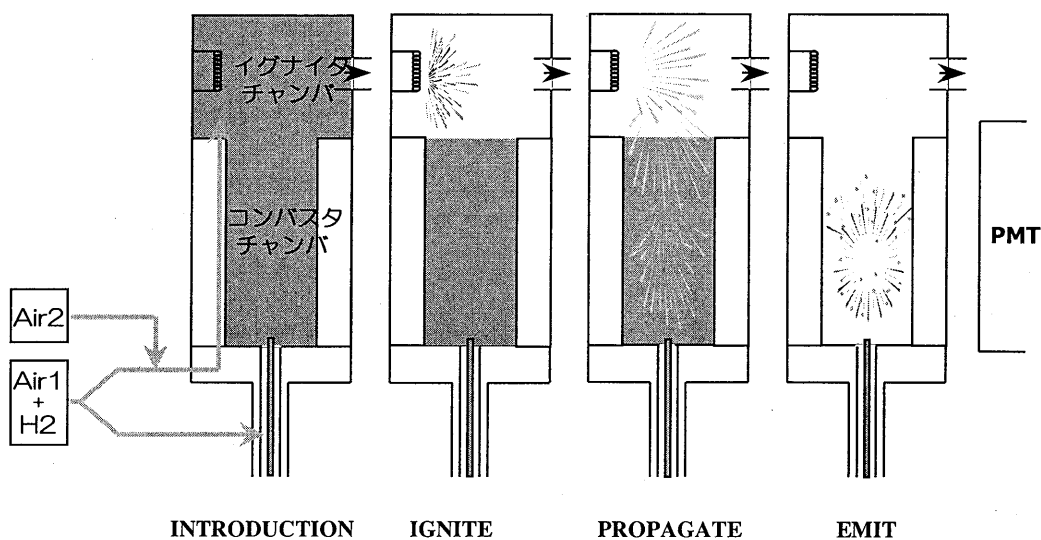


Fig.1 パルス方式炎光光度検出器の原理

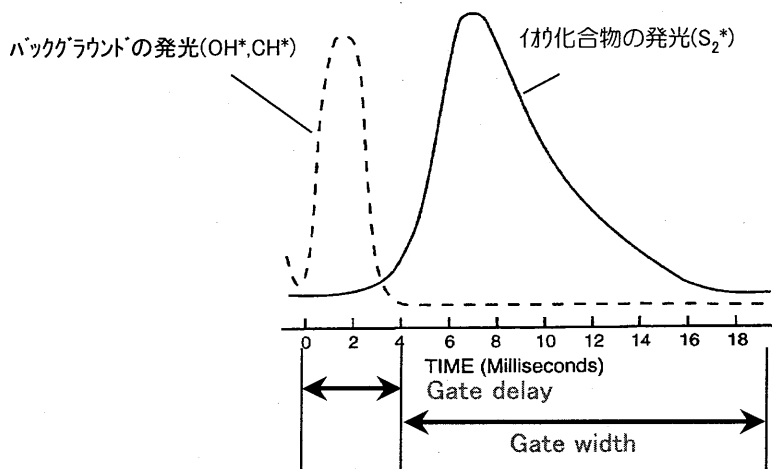


Fig.2 P-FPDのGate delay, Gate width

H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

S	MDL/pg X/sec	P
0.2		0.01
INF		INF
Selectivity X/C		

Aviv Amirav and Hongwu Jing, "Pulsed Flame Photometric Detector For Gas Chromatography"より引用

Fig.3 PFPD検出元素の検出限界と選択性

2. 実験

2.1 試料前処理

試料の前処理は「残留農薬迅速分析法」(平成9年、厚生省)に準じたFig.4の方法により行いました。抽出は極性農薬を含む広範囲の農薬を効率よく抽出するため、アセトンでなくアセトニトリルを用いました。この方法が多成分分析に有用であることがすでにわかっています¹⁾。GPCは油脂・色素など高分子成分を効率的に除去できます。溶出液にはアセトン-シクロヘキサン混液を使用しました²⁾。

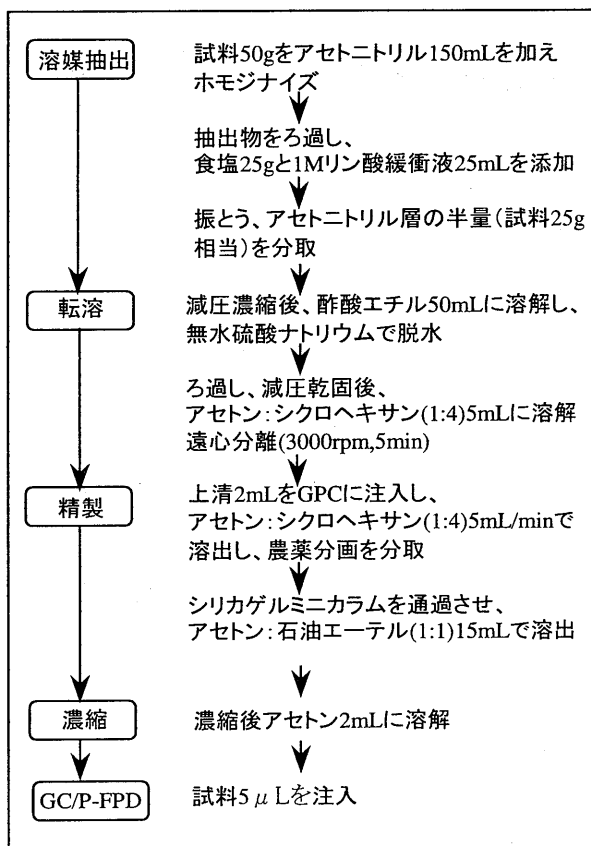


Fig.4 農薬一斉分析のための試料前処理方法

2.2 測定条件

GPCカラム : CLNpak EV-2000(20mmi.d.×300mm)
EV-G(20mmi.d.×100mm),昭和電工製
GCカラム : DB-5MS(30m,0.25mmi.d.,df=0.25μm),
J&W製
SPB-1,30cm,0.5mmi.d.,df=0.1μm,
SUPELCO製を注入口側に接続した。
GC条件
カラム温度 : 60°C(1min)-10°C/min-200°C
-5°C/min-300°C(5min)
注入口 : 250°C、インサート(4mmi.d.)
キャリアガス : He
圧力プログラム : 250kPa(1min)-2500kPa/min-85.4kPa
-3.43kPa/min-133.4kPa-1.71kPa/min
-160.7kPa(2min)
P-PPD : リン用フィルター、コンバスター3mm、
300°C、フォトマル電圧510V,
Gate delay 4ms, Gate width 10ms
注入量 : 5μL

Table 1 測定対象農薬の保持時間、分子量

No.	成分名	保持時間(min)
1	Methamidophos	9.771
2	Dichlorvos	9.889
3	Acephate	12.458
4	Quinalphos	14.647
5	Monocrotophos	15.403
6	Dimethoate	15.997
7	Diazinon	16.693
8	Iprobenphos	17.377
9	Tolclofos-methyl	18.124
10	Pirimiphos-methyl	18.658
11	Fenitrothion	18.753
12	Malathion	18.978
13	Chlorpyrifos	19.184
14	Fenthion	19.311
15	Parathion	19.409
16	Fosthiazate1	19.875
17	Fosthiazate2	19.943
18	Chlorfenvinphos E type	20.115
19	Chlorfenvinphos Z type	20.432
20	Phenthoate	20.590
21	Methidathion	21.053
22	Butamifos	21.558
23	Prothiophos	21.923
24	Isoxathion	22.782
25	Ethion	23.508
26	Edifenphos	24.470
27	Pyridaphenthion	26.005
28	EPN	26.347
29	Phosalone	27.478
30	Pyraclphos	29.020

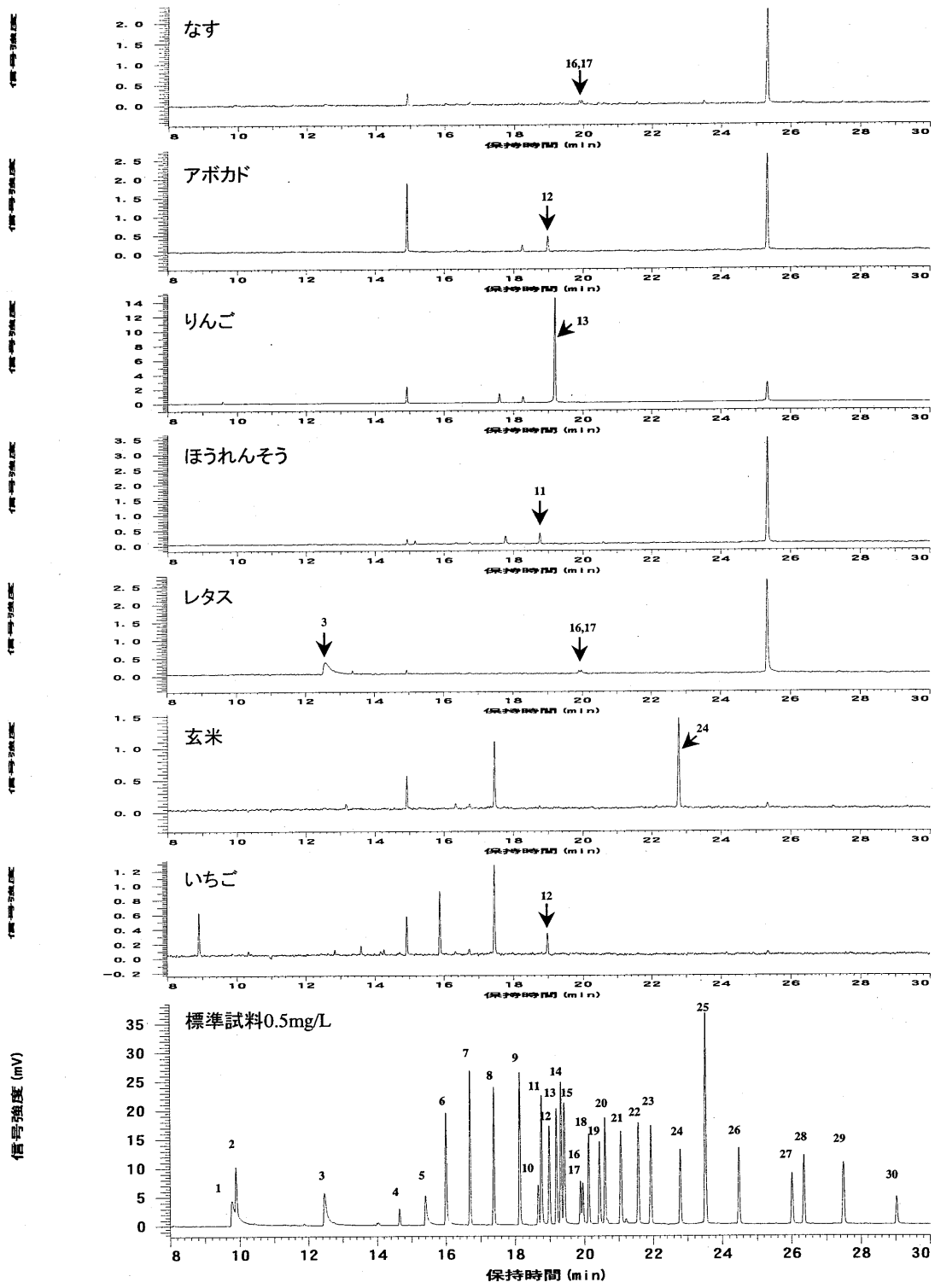


Fig.5 農薬標準試料と農産物抽出液のガスクロマトグラム

3. 結果及び考察

Table 1に示す農薬の混合標準試料と、7種類の野菜・果実抽出液のガスクロマトグラムをFig.5に示します。従来のFPDに比べてリンの硫黄に対する選択性が向上し、食品由来の硫黄成分による妨害ピークの出現が大幅に減少しました。農薬残留量は、Table 2のとおりで、基準値の1/100を十分検出できる感度であることがわかりました。

また、りんご抽出液から検出されたピークについて、

M-9000形日立GC/MSを用いて定性分析を行なったところ、クロルピリフォスであることが確認されました。(Fig.6)

Table 2 野菜・果実中の残留農薬の分析結果

試料	農薬残留量 (ng/g)	基準値(ng/g)
なす	Fosthiazate, 6	-
アボカド	Malathion, 10	8000
りんご	Chlorpyrifos, 110	1000
ほうれんそう	Fenitrothion, 4	200
レタス	Acephate, 37	5000
	Fosthiazate, 14	-
玄米	Isoxathion, 25	-
いちご	Malathion, 5	500

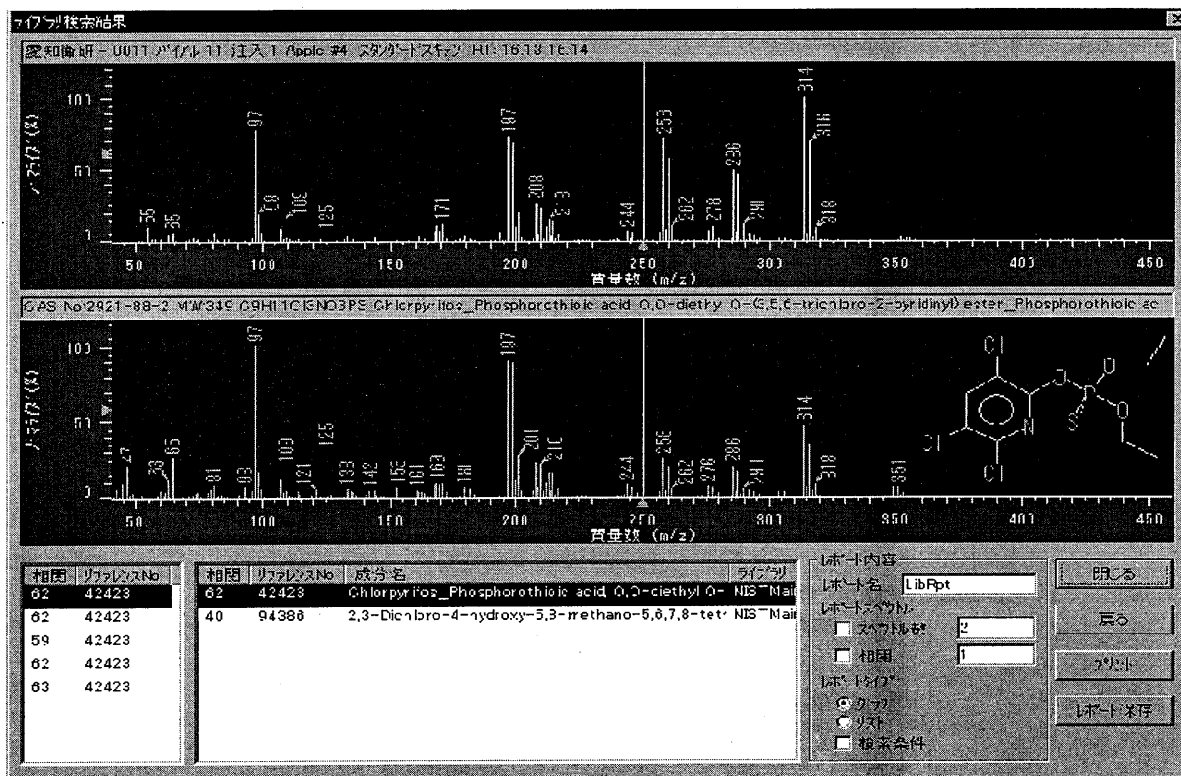


Fig.6 りんご抽出液中のクロルピリフォスの検索結果

謝辞

技術指導を頂きました、愛知県衛生研究所化学部、斎藤勲先生、上野英二先生に感謝の意を表します。

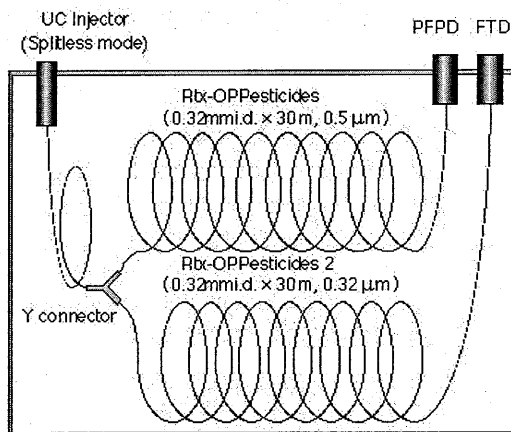
文献

- 1)上野英二、大島晴美、斎藤勲、松本浩：食品衛生学雑誌，42，385 (2001)。
- 2)上野英二、大島晴美、斎藤勲、松本浩：食品衛生学雑誌，41，178 (2000)。

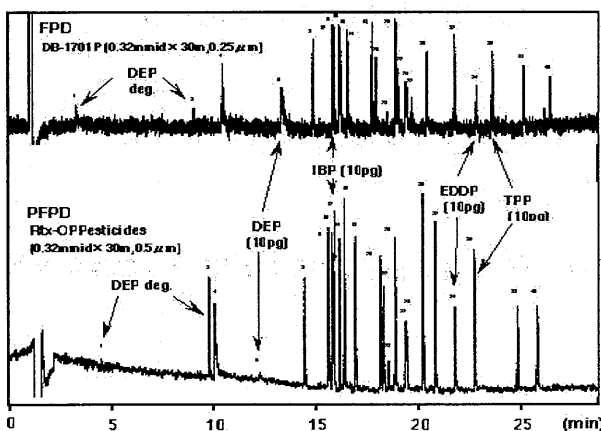
多成分分析方による農作物中の農薬残留実態調査 (第5報)
**GC-Pulsed FPD/FTDによる青果物中有機リン系農薬
 の高感度分析**

上野英二、大島晴美、斎藤勲、松本浩 (愛知県衛生研究所)

食品に残留する農薬の調理・加工過程における摂取量の変化に関する検討には、迅速で簡便な分析法に加えて、より低い濃度でのデータ収集が必要である。今回、リン化合物に対して高感度検出器のPFPDとリン・窒素化合物に選択的なFTDを組み合わせたデュアルカラムGCによる多成分分析法を検討し、青果物中の有機リン系農薬を対象として残留実態調査を行なった。イオウ化合物とリン化合物の選択性の違いを利用した玉ネギ等イオウ化合物が多い食品中の有機リン農薬分析を紹介する。



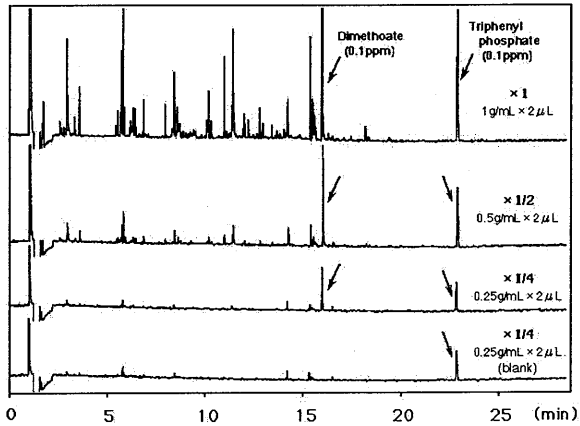
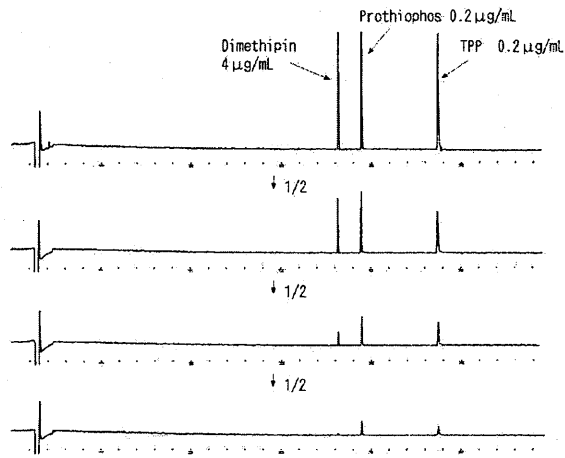
Dual-column GC equipped with Pulsed FPD and FTD



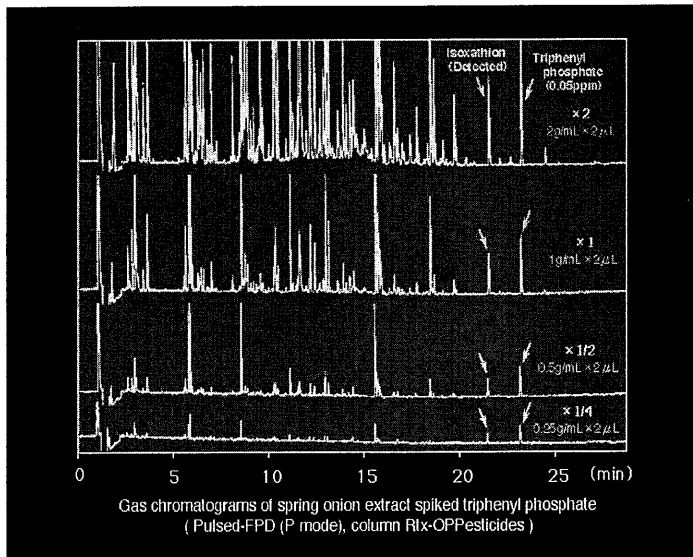
FPD and PFPD chromatograms of organophosphorus pesticide standard mixture

イオウ化合物とリン化合物の希釈による感度比較

Dimethipin, prothiophos and TPP(retention index) 2ul



Gas chromatograms of onion extracts spiked dimethoate and triphenyl phosphate (Pulsed-FPD (P mode), column Rtx-OPPesticides)

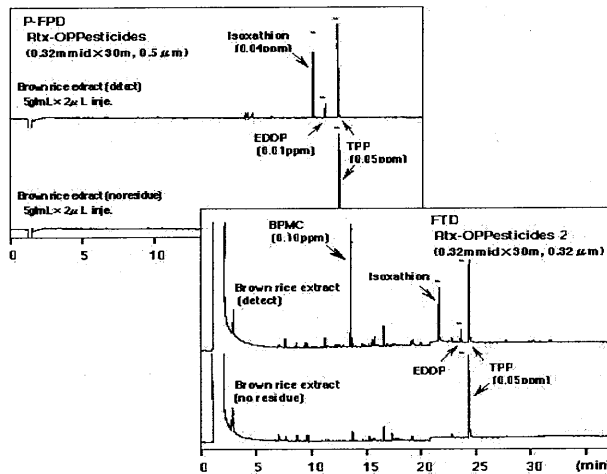


Gas chromatograms of spring onion extract spiked triphenyl phosphate (Pulsed-FPD (P mode), column Rtx-OPPesticides)

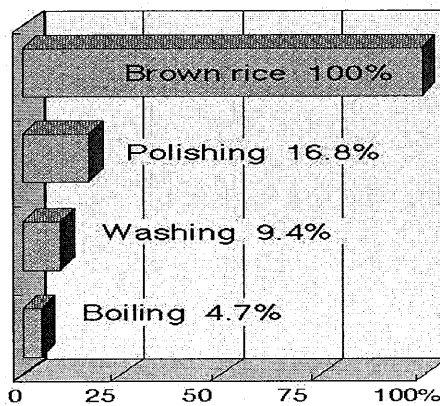
デュアルカラムGC-PFPD/FTDによる玄米中の農薬残留実態調査

上野英二、大島晴美、齋藤勲、松本浩（愛知県衛生研究所）

これまでに行なってきた玄米中残留農薬モニタリング結果等から、残留実態に即した農薬を選び、リン化合物に高感度な検出器であるPFPDとリン・窒素化合物に選択的なFTDを組み合わせたデュアルカラムGCを用いた多成分分析法で、玄米中残留農薬の調理過程での消長について検討した。



Dual-column GC-PFPD/FTD chromatograms of brown rice extracts



Changes of pesticide residue in rice

受賞講演

GC用検出器の開発に携わって ---ラジオアイソトープ検出器(RID),
熱イオン化検出器(TID)と表面電離検出器(SID)等による残留農薬の
高感度分析

(島津製作所)

有元 博三

ラジオガスクロマトグラフ用電離箱式検出器の試作

有元博三*

ラジオガスクロマトグラフの検出器として電離箱式放射線測定装置を製作¹⁾し、その諸特性を検討した。本装置は電離箱、恒温そう、振動容量形微小電流電位計、記録計より構成されている。電離箱としては内容積が 270, 150, 70 ml の 3 種類のものを使用し、それを収容する恒温そうとしては温度が最高 300°C まで上昇するものを製作した。振動容量形微小電流電位計は入力抵抗が最高 $10^{12} \Omega$ まである市販の電位計を使用した。電離箱はガスクロマトグラフからの流出物を直接導入できるように 300°C の高温で安定に動作する構造とした。検出限界は ^{14}C で $2 \text{ m}\mu \text{ Ci}$ 程度で、 ^3H で $10 \text{ m}\mu \text{ Ci}$ 程度であった。ダイナミックレンジは 10^3 であった。

1 緒言

ラジオガスクロマトグラフィーにおいては、その検出方法がカラムから流出してきたものを一度捕集して放射能を測定する方法（トラップ法）から、カラムからの流出物を直接放射線測定装置に入れて連続的に放射能を測定する方法（連続測定法）へと進んでいる。試料をカラムの出口で捕集して測定する方法は、手動でもよいし、また付属の自動分取装置を使用しても容易に行なうことができる。捕集方法としては冷却法、吸着法（タバコのフィルターなどに吸着させる方法）、溶媒吸収法などがある。しかし、この方法では捕集効率と、分取装置付近の汚染とそれによる放射活性の非特異的分散が問題になる。

連続測定法でも電離箱以外の GM 計数管、シンチレーションカウンター、比例計数管などの検出器を使用する場合は検出器の特性から検出器自身の温度をあまり高くすることができない。したがって、ガスクロマトグラフから流出してきた高沸点化合物を検出する場合はその化合物を分解して ^{14}C 標識化合物は $^{14}\text{CO}_2$ に、 ^3H 標識化合物は $^3\text{H}_2$ に変換して検出器に送り放射線測定を行なう方法が一般にとられている。この場合、検出感度は電離箱式検出器より数段高い測定が可能である。しかし、分解が完全でなければ、良好な再現性を得ることが困難である。また、完全に分解が行なわれなければ、高沸点化合物が検出器にはいる前で凝縮を起し、放射線汚染の心配がある。ここで報告する電離箱式検出器は検

出器自身を高い温度に保持することができるので、ガスクロマトグラフからの流出化合物を分解することなく直接導入して放射能測定が可能である。

本報文では、有機・生物化学などの分野で広く利用されている軟 β 線の放射性トレーサーである ^{14}C 、 ^3H について報告する。他の核種の検出も本装置で可能であるが、後報にゆずりたい。

著者の試作した電離箱式ラジオアイソトープデテクター¹⁾の構造および諸特性とそれを使用して分析した二、三の応用例について報告する。

2 実験方法

2.1 検出器の構造

Fig. 1 に検出器の構造を示す。検出器は球状の電離箱でカラムからの流出物を直接導入できるように 300°C 近くの高温で安定に動作させることができる構造である。電離箱はバックグラウンドの少ない 18-8 ステンレスを用い、かつその内壁面は入念な研磨処理により均一化されているので、試料や封入ガスによる汚染のおそれは少ないが、必要なときには容易に分解し、除染のできる構造に設計した。集電極とガードリングとの間の絶縁物の抵抗は $10^{15} \Omega$ 以上とした。

2.2 測定法

電離箱は二つの電極、すなわち陽極と陰極との間に適当な電圧をかけておき、その電極間に封入されている気体中に放射すると、気体は入射した放射線の強度に比例して電離し、数多くの電離イオンを生ずる。これが電極に集められ、そのときの電気量は放射線の強度に比例す

* 島津製作所科学計測第2工場：京都府京都市右京区西ノ京桑原町1

(有元博三：分析化学, 22, 837-843 (1973)) より転載。

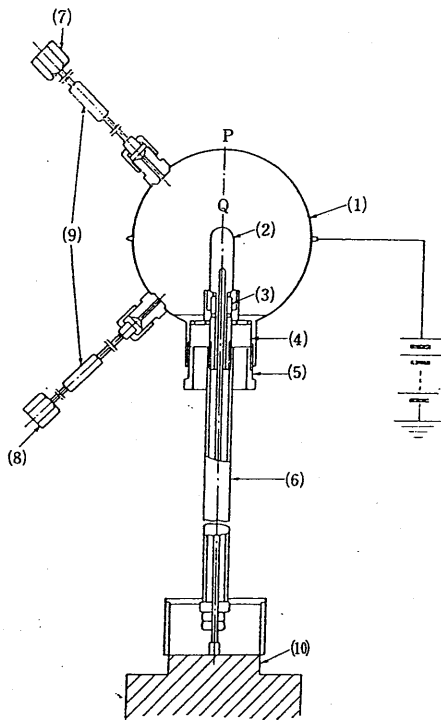


Fig. 1 Internal construction diagrams of ionization chamber

- (1) Ionization chamber; (2) Electrode; (3) Sapphire insulator; (4) Insulator; (5) Metal appliance fixing electrode; (6) Rigid line connector; (7) Carrier gas inlet; (8) Carrier gas outlet; (9) Insulator; (10) Vibrating reed electrometer

る。Fig. 1 の電極 P, Q はよく絶縁してあり、それらの間に飽和電流を与えるような電圧をかけたのち、一方

の電極Qは高抵抗を介して接地し、その抵抗の中を流れる電流によって生ずる電位差を測定して電離電流を知る。電離電流は放射線がはいった瞬間に流れるものであるが、電離箱その他の測定装置がもつ静電容量Cと高抵抗Rとの積(時定数)の値がかなり大きいので、電極に集まった電荷が高抵抗Rを通してアースに逃げるのに時間を要する。

2.3 実験装置

使用したガスクロマトグラフは島津ガスクロマトグラフGC-1C形エレクトロメーターは入力抵抗が最高 $10^{12} \Omega$ のタケダ理研製振動容量形微小電流電位計TR-84B形である。装置のブロックダイアグラムをFig. 2に示す。カラムからの流出物を、まず既存のガスクロマトグラフ検出器(熱伝導形検出器、水素炎イオン化検出器など)に通し、物質の量を測定する。次に、バージガスとともに電離箱に入れて放射能を測定する。バージガスは電離箱の内容積が大きいので、試料蒸気の平均滞留時間を縮め実効容積を下げるために使用した。そのため分解能が非常に向上した。

3 実験結果

3.1 電離電流と電極電圧との関係

電離箱内で毎秒作られるイオン対の数は封入気体の圧力、種類により、また入射する放射線の線種、線質によっても相当大きな相違があるので、飽和電流の大きさも、飽和電流に達するまでの電圧もそれぞれの条件で異なる。したがって、検出器について電離電流と電極電圧との関係を検討する必要がある。Fig. 3に示す実験結果によると飽和電流を得るためには電極電圧を使用した検出器では、50V以上にする必要があることがわかる。

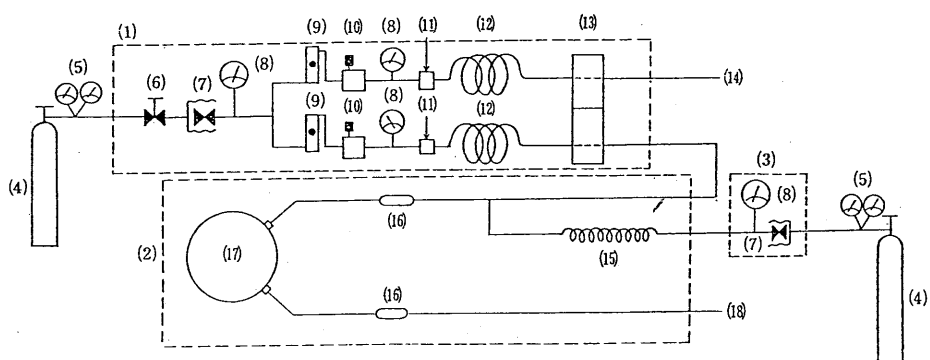


Fig. 2 Flow passage diagram when radioisotope detector is attached to gas chromatograph

- (1) Gas chromatograph; (2) Radioisotope detector oven; (3) Purge gas flow controller; (4) Argon cylinder; (5) Pressure reducer; (6) Stop valve; (7) Pressure controller; (8) Pressure gauge; (9) Flow meter; (10) Mass flow controller; (11) Injection port; (12) Column; (13) Detector; (14) Gas outlet 1; (15) Pre-running section pipe; (16) Insulator; (17) Ionization chamber; (18) Gas outlet 2

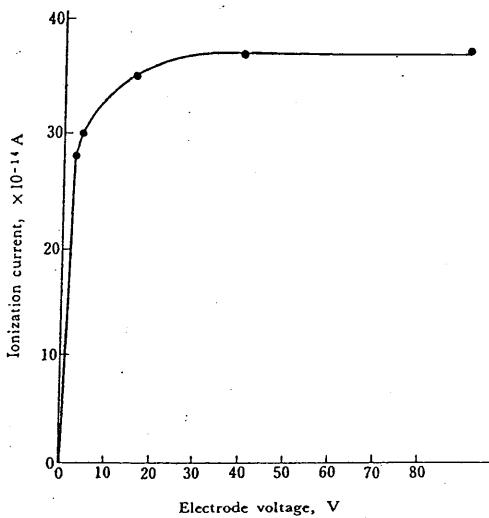


Fig. 3 Electrode voltage and ionization current

Sample: Methyl palmitate-1-¹⁴C; Quantity of sample: 40 μ Ci; Total flow rate: 210 ml/min

なお、飽和電流を得るための電極電圧は、検出器の容積が大きいほど大きくする必要がある。

3.2 メタンの濃度と感度との関係

キャリアーガスにアルゴンを使用し、ページガスにアルゴンとメタンの混合気体を使用して、電離箱を流れる気体のメタン濃度と感度との関係を検討した。その実験結果を Fig. 4 に示す。電離箱を流れる気体がアルゴンだけのときよりもアルゴンの中にメタン、エタンなどの有機化合物の蒸気が混合されたときのほうが電離箱の感度が高くなる。この現象は後者のほうではイオン化ポテンシャルが低くなるために起こるものである。また、アルゴン中に少量のメタンガスを混合したガスをページガスに使用した場合、アルゴンのみのときよりも感度として 2~3 倍高くなった。ただし、Fig. 4 からわかるように、数%以上のメタンでは濃度に無関係に感度が高くなる。

3.3 検出器を流れる気体の種類と感度との関係

内容積が 270 ml の電離箱を使用し、その中を流す気体としてアルゴン、窒素、あるいはヘリウムを使用し、流量変化と感度との関係を検討した。その実験結果を Fig. 5 に示す。この実験結果から、イオン化電圧が最も小さいアルゴンガス (イオン化電圧 15.8 eV) を使用したときは感度が最も高く、イオン化電圧が最も高いヘリウムガス (イオン化電圧 24.5 eV) を使用したとき

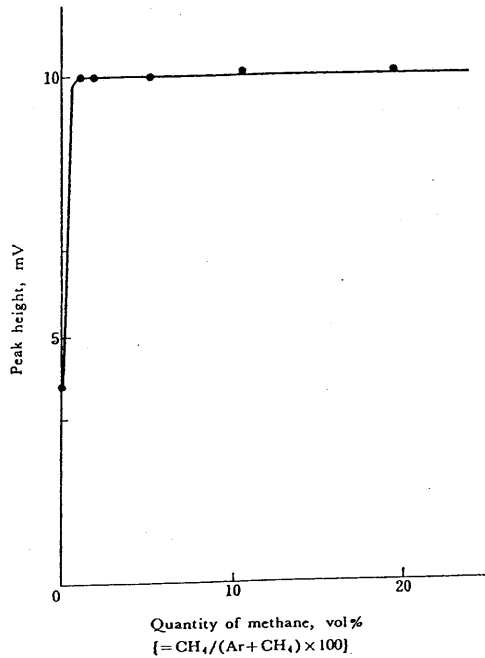


Fig. 4 The relation between quantity of methane in argon and sensitivity

Sample: Methyl palmitate-1-¹⁴C 3 μ Ci

は最も感度が低かった。これらの気体の値段と感度の両方を考えて、以後の一連の実験にはアルゴンを使用した。

3.4 再現性試験

同一の分析条件で一定量の試料をくりかえし導入し、アルゴンイオン化検出器とラジオアイソトープ検出器 (電離箱) で同時記録し、両者の出力信号の比で再現性試験を行なった。その結果を Table I に示す。この結果から、著者の試作したラジオガスクロマトグラフ検

Table I Reproducibility of the detector

Peak height by argon ionization detector (PH)	Peak height by ionization chamber (PH)*	(PH)*/(PH)
25	20	0.800
23	19	0.835
26	21	0.805
25	20	0.800
	Mean \bar{x}	0.810
	Standard deviation δ	0.011
	Reproducibility $(\delta/\bar{x}) \times 100$	7.4%

Sample: Methyl palmitate-1-¹⁴C 18 μ Ci; Column: DEGS 5% on Shimalite W (treated with hexamethyl disilazane) 60~80 mesh; Stainless column: Length 1.5 m, inside diameter 3 mm ϕ ; Column temp.: 230°C

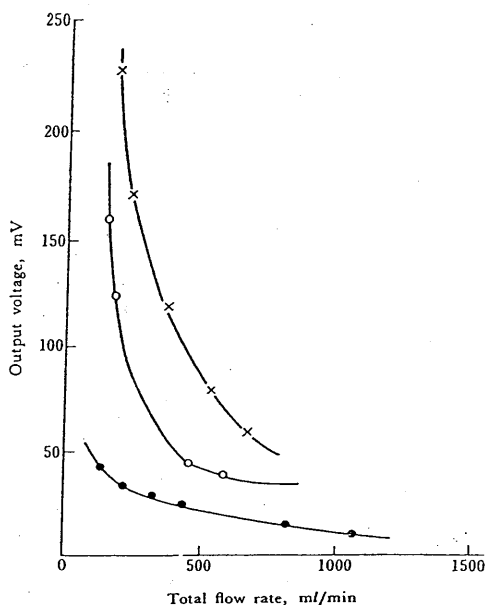


Fig. 5 Kinds of carrier gas, purge gas and sensitivity

—x— Ar; —o— N₂; —●— He; Carrier gas, purge gas: Same kind of gas; Flow rate of carrier gas: 50 ml/min; Total flow rate=flow rate of carrier gas+flow rate of purge gas; Sample: Methyl palmitate-1-¹⁴C, 40 mμ Ci

出器が7.4%程度の良好な再現性をもっていることがわかった。

3.5 直線性の検討

ガスクロマトグラフにおける定量分析では、検量線の直線が成立する範囲は狭いが、分析条件を厳密に設定すれば面積の代わりにピークの高さで定量が可能であり、本研究ではその直線性を検討した。検討結果を Fig. 6 に示す。その結果、本検出器のダイナミックレンジ（試料量と出力信号との間の比例性が成立する最高の試料量と最小検出量との比が 10³ 程度であることがわかった。信号がノイズレベルの2倍になる試料量を最小検出量とし、その量は 1.5 mμ Ci であった。

3.6 検出器の内容積と感度との関係

検出器として内容積が 270, 150, 70 ml の3種類の電離箱を試作し、これを用いて ¹⁴C と ³H の標識化合物について検出感度を検討した。このとき使用した標識化合物は第1製薬(株)から購入した純度 98% 以上のもので、¹⁴C 標識化合物として Methyl palmitate-1-¹⁴C、³H 標識化合物として Progesterone-T(G) を用いた。

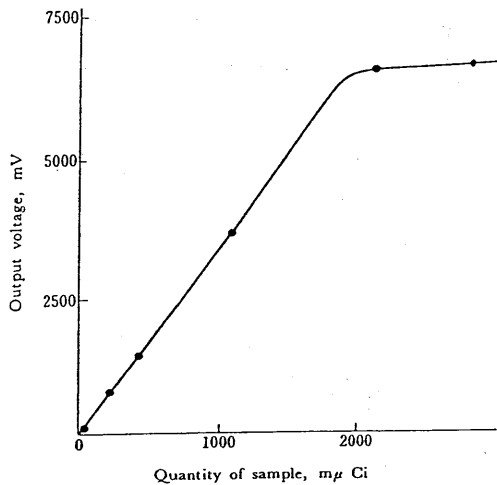


Fig. 6 Quantity of sample and output voltage

Sample: Methyl palmitate-1-¹⁴C; Flow rate: 120 ml/min; Dynamic range: 1700

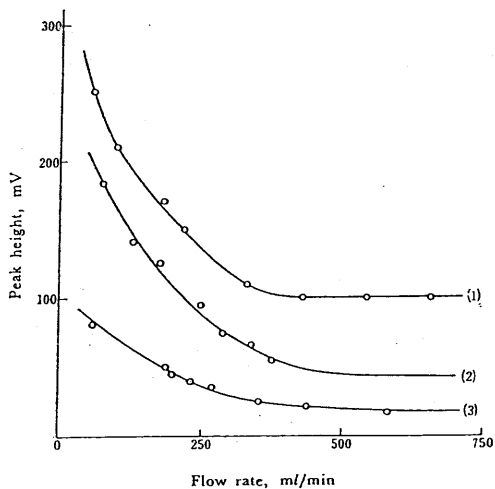


Fig. 7 The relation between volume of detector and peak height of ¹⁴C-labeled compound

Sample: Methyl palmitate-1-¹⁴C, 40 mμ Ci; Volume of detector: (1) 270 ml, (2) 150 ml, (3) 70 ml

それらの検討結果を Fig. 7, 8 に示す。¹⁴C および ³H の標識化合物の検出感度は検出器の大きさにかなり影響を受けることが判明した。

3.7 検出器の内容積とピークの広がりとの関係

ここでは検出器の内容積がピークの広がり及ぼす影響を調べた。その実験結果を Fig. 9 に示す。検出器の内容積が大きくなるほど、試料の滞留時間が長くなり、

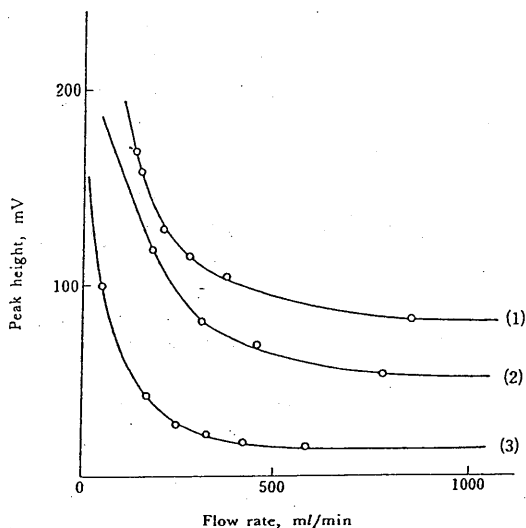


Fig. 8 The relation between volume of detector and peak height of ^3H -labeled compound
Sample: Progesterone-T(G), 430 μCi ; Volume of detector: (1) 270 ml, (2) 150 ml, (3) 70 ml

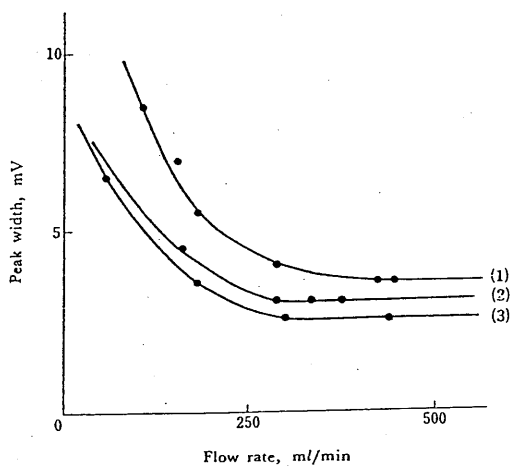


Fig. 9 The relation between volume of detector and extent of peak

Sample: Methyl palmitate-1- ^{14}C , 40 μCi ; Volume of detector: (1) 270 ml, (2) 150 ml, (3) 70 ml

拡散も増すのでピークの広がりが大きくなることがわかった。したがって、ピークの分離はわるくなる。しかし、前節に述べたように、検出器の感度の観点から考えれば、内容積をあまり小さくすることはできない。また、Fig. 7 ~ 9 から考察して、同一の内容積をもつものについて流量を下げれば、試料成分の検出器内滞留時間が長くなるので検出感度が上がることが容易に理解で

きる。しかし、流量を減少すると検出器の内容積が大きいくほど拡散による濃度低下が起こる。そのうえ、試料成分の再混合が起こり分離能を低下させる結果になる。このように考えると、分離能の低下を防ぐために検出器にはいる前で滞留時間を短縮し、検出器の実効容積を下げるためにパージガスを流して、できるだけ内容積の大きい高感度検出器を使用するのが望ましい。検出器の内容積が大きくなれば、検出感度は向上するが、分離能、分析する標識化合物の種類、使用する同位元素の平均飛程とエネルギー効率、検出器の直線性、装置の実用性などから考えて検出器の内容積を決定すべきものである。そこでだいたい本実験のような場合には 270 ml ぐらいのものが最適と考えられる。

3.8 集電極の表面積と感度との関係

表面積が 13.6, 6.2, 3.7 cm^2 の 3 種類の集電極を使用して、その表面積と感度との関係を検討した。ここで使用した検出器は内容積 270 ml の電離箱を用いた。実験結果を Table II に示す。すなわち、実験で使用した範囲の表面積をもつ集電極では感度の差がないことが判明した。

Table II The relation between surface area of collecting electrode and sensitivity

Surface area of collecting electrode (cm^2)	Peak height (mV)
13.6	400
6.2	400
3.7	410

3.9 分析例

ここでは、第一製薬(株)から購入した methyl palmitate-1- ^{14}C , progesterone-4- ^{14}C の分析例を示す。Fig. 10 は methyl palmitate-1- ^{14}C の分析例である。この成分の放射能は 120 μCi である。この分析に使用したカラムはシラン化処理をしたけいそう土担体 (Shimalite W, 60/80 メッシュ) に 5% diethyleneglycol succinate をコーティングした充てん剤をステンレススチール管 (長さ 1.5m, 内径 3mm) に詰めたものである。分析時のカラム温度は 190 $^{\circ}\text{C}$, 検出器温度は 220 $^{\circ}\text{C}$ であった。Fig. 11 はステロイドのガスクロマトグラムとラジオガスクロマトグラムの例である。ここでは標識されているのは progesterone-4- ^{14}C だけで、その放射能は約 400 μCi のものを用いた。この分析に使用したカラムはシラン化処理した担体 (Shimalite W, 60~80

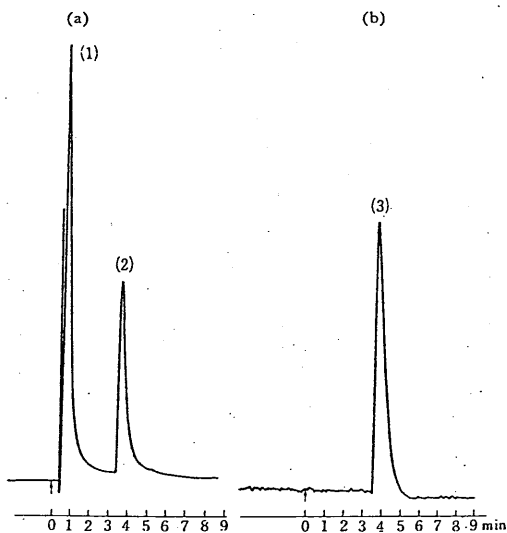


Fig. 10 Gas chromatogram and radiogas chromatogram of methyl palmitate

(a) By argon ionization detector; (b) By radioisotope detector; (1) Acetone; (2) Methyl palmitate; (3) Methyl palmitate-1- ^{14}C ; Column: 5% diethylene-glycol succinate on Shimalite W 60/80 mesh, 3 mm ϕ \times 1.5 m (L); Column temp.: 190°C; Carrier gas: Argon, flow rate 50 ml/min; RID-GC connecting pipe temp.: 210°C; Radioisotope detector oven temp.: 220°C; Response time: 20 sec; Input resistor: $10^{12}\Omega$; Total flow rate: 530 ml/min; Volume of radioisotope detector: 270 ml

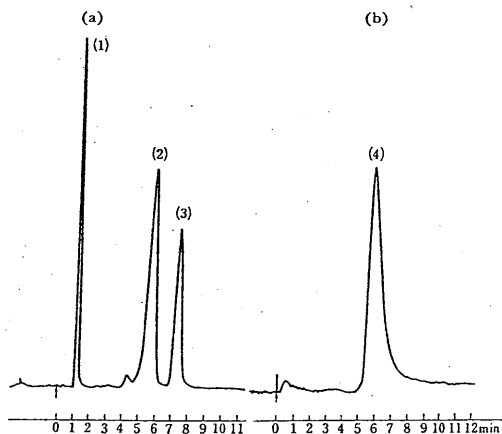


Fig. 11 Gas chromatogram and radiogas chromatogram of steroids

(a) By argon ionization detector; (b) By radioisotope detector; (1) Acetone; (2) Progesterone; (3) Cholesterol; (4) Progesterone-4- ^{14}C ; Column: SE-30 1.5% on Shimalite W 60/80 mesh, 3 mm ϕ \times 2.25 m (L); Column temp.: 253°C; Carrier gas: Argon, flow rate 100 ml/min; RID-GC connecting pipe temp.: 270°C; Radioisotope detector oven temp.: 275°C; Response time: 20 sec; Input resistor: $10^{12}\Omega$; Total flow rate: 430 ml/min; Volume of radioisotope detector: 270 ml

メッシュ)に1.5% SE-30をコーティングした充てん剤をガラス管(長さ2.25m, 内径4mm)に詰めたものである。分析時のカラム温度235°C, 検出器温度は270°Cであった。

4 結 言

ガスクロマトグラフからの流出物の放射能測定のために電離箱式ラジオガスクロマトグラフ用検出器を試して、その使用方法、検出感度およびダイナミックレンジなどの諸特性の検討をした。その結果を総括すると次のとおりである。

(1) 低エネルギー β 線放射の放射性トレーサーである ^{14}C , ^3H の分析に有効である。なお、さらにエネルギーの高い他の β 線放射体にも有望である。

(2) 再現性は変動係数で0.074であった。

(3) 検出器が高温で操作できるので、難揮発性の化合物も燃焼などの変換処理をしなくて直接分析できる。

(4) 装置の構造が非常に簡単で、操作が容易である。

(5) 本検出器による最小検出量は ^{14}C : 2 μCi , ^3H : 10 μCi である。

よって、本検出器がトレーサー分析に有効に使用できることが判明した。

文 献

- 1) D. C. Nelson, D. L. Paul: *Anal. Chem.*, **35**, 1571 (1963).

☆

Design and construction of ionization chamber detector for radio-gas chromatography. Hiromi ARIMOTO (Shimadzu Seisakusho Ltd., Analytical Instrument Plant, 1, Nishinokyo-kuwabara-cho, Nakagyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

This system of ionization chamber simplifies the analysis by providing simultaneous gas chromatography and continuous radioactivity analysis from which specific activity data may be calculated.

The author manufactured the ionization chamber as a detector for radio-gas chromatography and examined the many characteristics of the equipment. This equipment consists of the ionization chamber, thermostatic oven contained the chamber, and the vibrating reed electrometer. Three kinds of chamber, 270 ml, 150 ml, and 70 ml respectively, were used in the experiment. The system provides a extensive range of operating conditions. Oven temperature of ionization chamber can range from ambient to as high as 300°C, easily accommodating high boiling compounds such as fatty acid esters, amino acid derivatives and steroids. Activities can be measured from 2 μCi (^{14}C (74 dps) or 10 μCi (^3H (370 dps) to many millicuries per component.

ガスクロマトグラフィー用表面電離検出器の諸特性とその応用⁽¹⁾

有元博三⁽²⁾・藤井敏博⁽³⁾

Surface Ionization Detector for Gas Chromatography ; Its Characteristics and Applications

by Hiromi ARIMOTO

Analytical Applications Department, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan

and

Toshihiro FUJII

Division of Chemistry and Physics, National Institute for Environmental Studies, Ibaraki, Japan

(Received July 11, 1991)

Abstract

A newly developed surface ionization detector (SID)⁽¹⁾⁻⁽³⁾ for gas chromatography is described which uses an electrically heated coiled platinum filament as an emitter surface. The detection mechanism of SID is the positive surface ionization process in which the key parameters are the work function of the emitter surface, the temperature of the Pt emitter surface, the ionization potential of the emitting chemical species, and composition of the gas environment in the immediate vicinity of the emitter surface. With the Pt emitter in an air environment, this detector provides extremely sensitive and selective response to organic compounds, which form their dissociative species at low ionization potential. The sensitive and selective detection for some kinds of organic compounds by SID was also presented.

要 旨

空気などの酸素含有ガスで加熱された白金表面上での正イオンの表面電離現象を原理としたガスクロマトグラフィーの全く新しい選択的高感度検出器 (SID)^{(1),(2),(3)} について述べる。SID の検出機構である正イオンの表面電離現象に関係する重要なパラメータとしては白金エミッタ表面の仕事函数、白金エミッタの温度、白金表面に流出してくる化学種のイオン化ポテンシャル、および白金エミッタ表面の周囲の雰囲気ガスなどがある。空気中で加熱された白金エミッタを有するこの検出器は、白金エミッタ表面上で熱分解した化学種のうち低いイオン化ポテンシャルを持つものに対して著しく高い感度と選択性を示す。また、SID で選択性と高感度を示す数種の化合物を紹介する。

1. はじめに

白金 (Pt) フィラメントにルビジウム (Rb) 塩、セシウム (Cs) をビード状に固定し、これを電氣的に加熱して使

用する窒素、リン化合物に対して選択的高感度なガスクロマトグラフィーの検出器である熱イオン化検出器 TID (Thermoionic Ionization Detector) は一応確立したものとなっている。この検出器は有機リン系農薬、医薬品、環境あるいは食品などに含有されている化学物質の選択的高

注⁽¹⁾ 本論文の要約は Analytical Science JUNE, Vol. 7, 415 (1991) に掲載。 ⁽³⁾ 国立環境研究所 理博

⁽²⁾ 計測事業本部 応用技術部

(有元博三, 藤井敏博: 島津評論, 48, 2, 183-192 (1991)) より転載。

感度検出に広く使用されている⁴⁾。しかし最近まで、その検出メカニズムは論争的になっていた。ごく最近、TIDでの低温の水素プラズマ炎が、窒素あるいはリン含有有機化合物をCNやPO、PO₂に変えるラジカル発生源として作用し、これらのラジカルがアルカリ金属塩ビード表面上で、それぞれCN⁻、PO⁻、PO₂⁻の負イオンとなる負イオン表面電離 (Negative-ion Surface Ionization, NSI) 機構であることがはっきりした⁵⁾。電子親和性の大きい化学種に対しNSIによって生成される負イオンの割合は、次のSaha-Langmuirの式で示すことができる。

$$\frac{n^-}{n_0} = \frac{g^-}{g_0} \exp\left(\frac{E_a - \phi}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで、 n^-/n_0 は中性の化学種をアルカリ金属表面に衝突させたときに、表面から反射してくる負イオンと中性種の個数の比、 ϕ は表面の仕事函数、 T は表面温度、 E_a は電子親和力、 k はボルツマン定数である。したがって、負イオンの生成効率 ϕ が小さいほど大きく、 E_a の大きい値を持つ化学種ほどよくイオン化される。一方、この現象と全く逆の正イオンの表面電離 (Positive-ion Surface Ionization, PSI)が当然考えられる。歴史的にみると、PSIの発見の方がはるかに古く、Na、Kなどのアルカリ原子が、加熱された金属表面で正イオンになることは1920年代に観測された⁶⁾。とくに、マススペクトロメトリが出現してから、PSIに関する多くの興味ある現象が解明された。PSIにおいては、イオン化ポテンシャルの低い化学種が、仕事函数 ϕ の高い表面で効率よく正イオンにイオン化することがわかった。

そこで今回、(1)有機化合物の中にも第3級、第2級アミン化合物のように効率よく表面電離されるものがあること、(2)熱イオン化検出器がNSIを利用した有効な検出器であるなら、当然PSIを用いたガスクロマトグラフィーの検出器が考えられていだろうという発想から、ガスクロマトグラフィーの新しい検出器として、表面電離検出器 (Surface Ionization Detector, SID)を開発し、その諸特性と応用について研究を行なった。

2. 表面電離検出法 (SID) のメカニズムの理論的考察

加熱された金属表面上での正イオンの表面電離機構の概要をまず紹介する。このメカニズムは、次式のSaha-Langmuirの式によって解釈できる。

$$\frac{n^+}{n_0} = \frac{g^+}{g_0} \exp\left(\frac{\phi - IP}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 n^+/n_0 は中性の化学種の個数に対する正イオンの個数の比、 g^+/g_0 はそれらの統計的加重の比、 IP はイオン化する化学種のイオン化ポテンシャル、 ϕ は金属表面の仕事函数、 T は金属表面温度、 k はボルツマン定数である。こ

の式は、化学種と金属表面との間に完全な熱力学的平衡が完全に成立しているとの仮定のもとに成立する。有機化合物の表面電離機構は、最近の研究分野ではあるが、すでにかんがりの有機化合物についてデータが蓄積されつつある。これらの結果から判断すると、ほとんどのケースにおいて有機化合物はまず加熱された金属表面上でラジカルに分解される。通常、これらはもとの化合物よりイオン化ポテンシャル IP が小さく、これらが金属表面でイオン化される。加熱された金属表面上で熱分解によって形成された化学種(s)に対して生成される正イオンの電流 i_s は、次式で示される。

$$i_s(T) = n \cdot Y_s(T) \cdot \beta_s(T) \quad (3)$$

ここで、 T は金属表面の温度、 n は気相から衝突する有機化合物分子の数、 $Y_s(T)$ は金属表面上での化学反応によって生成する化学種(s)の収率である。 $\beta_s(T)$ はイオン化効率で(2)式を用いて、次のように表現可能である。

$$\beta_s(T) = \frac{1}{1 + \frac{g^0}{g^+} \exp\left(\frac{IP - \phi}{kT}\right)} \quad (4)$$

(3)、(4)式から考察すると、有機化合物に対して、正イオンの表面電離が効率よく生じるためには、金属表面での化学反応が速く進行する特性を持ち、かつ大きい仕事函数を持つ表面でなければならない。また、表面電離が化学種に特異的な現象であり、そのイオン化ポテンシャルに強く依存することが理解できる。

3. 装置と実験

一連の研究においては、筆者らが開発した表面電離検出器SIDを島津ガスクロマトグラフGC-15APF形に取り付けて実験を行なった。図1に表面電離検出器の構造図を示す。0.22 mmφの白金フィラメントをコイル状にしてエミ

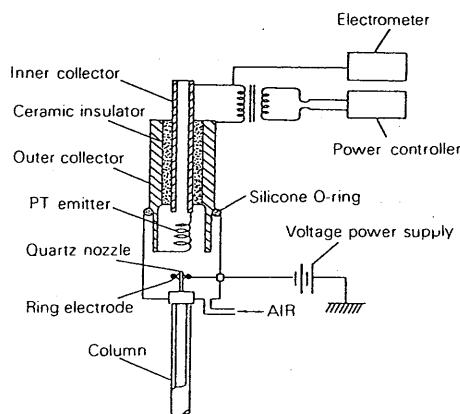


図1 表面電離検出器の構造図
Construction of the surface ionization detector with Pt emitter

ッタを作り、これをカラムの流出口であるノズルとコレクタ電極間に固定する。0.5 mmφの穴のあいた石英ノズルのトップにあるリング電極には、コレクタ電極に対して、-200 Vを印加させ、エミッタ上で生成する正イオンに比例した電子をコレクタに集め、その電流量をエレクトロメータで測定する。白金エミッタは、キャリアガスと空気との混合ガスの雰囲気中で、800~1200 K程度に加熱し、仕事函数φをできるだけ高い表面状態にして使用する。ガスクロマトグラフに試料導入された試料は、カラムで各有機化合物に分離され、石英ノズルから流出してくる。流出してきた成分は空気などの酸素含有ガスの雰囲気（水素以外の表面）中で加熱された白金エミッタ上で熱分解され、同時に熱分解されて生じた化学種のうちのイオン化ポテンシャルの低いものがイオン化され、エレクトロメータで測定される。

SIDの諸特性を検討したときのガスクロマトグラフィーの分析条件は次の通りである。

カラムとしては、10%アピエゾンL+5% KOHをクロモソルブW (80~100メッシュ)、AW-DMCS処理した担体にコーティングしたものを、長さ2 m、内径2.6 mmφのガラスカラムに充てんしたものを使用した。カラム温度150°C、検出器温度および試料気化室温度250°Cで測定を行った。また、応答特性を検討するために、試料としてn-トリブチルアミン (TBA) を使用した。

4. 実験結果

4.1 エミッタ材料による感度と検出限界値の比較

表1に、エミッタ材料による感度と検出限界値の比較を示す。エミッタとして比較検討した10種類の金属材料はす

べて0.25 mmφの線状フィラメントを使用した。各種のエミッタは検出器本体に取り付けた後、20 ml/minの流量の空気ガスを流しながら、1200°C~1500°Cの高温下で、2時間コンディショニングした後、特性検討に使用した。

測定されたガスクロマトグラムのピーク面積は、電気量(クーロン=秒×アンペア)で表した。感度は、その電気量をガスクロマトグラフに導入した試料量で割り算した値で示した。ノイズレベル、バックグラウンド電流は、アンペア(A)で表示した。検出限界値は、ノイズレベルの2倍値を感度で割った値とした。この結果から、エミッタ材料としては白金(Pt)とイリジウム(Ir)が最適であることがわかる。材料のコストパフォーマンスから考えて、以下の検討にはエミッタとしてはPt (Ir 10%含む)を使用した。

当初、エミッタ素材の違いによる感度特性の相違は、素材の仕事函数で説明できると予想したが、実験結果からは、はっきりした関係は見いだすことができなかった。これは、大気圧下で酸素含有ガスの雰囲気中で高い温度に保たれたエミッタの表面は元の素材の仕事函数と微妙に違い、これが感度特性の違いになって現われるからだと考えられる。表1の中で、Re, W, Ta, Pdについて感度、検出限界値が示していないのは、コンディショニングの時に焼き切れてしまったり、応答がまったく得られなかったためである。

4.2 エミッタ電流(エミッタ温度)の変化と感度、

ノイズ電流、バックグラウンド電流の変化との関係

図2にエミッタの温度変化に対する応答特性を示す。エミッタ温度変化は、エミッタに流す電流を変えることにより行なった。信号電流もバックグラウンド電流も、低い温度領域で、エミッタ温度と共に増加する。この特性の一部は、表面電離の温度特性を記述するSaha-Langmuirの式

表1 エミッタ材料による感度と検出限界値の比較

To compare the emitter materials in terms of sensitivity and detection limit, using the TBA as a test sample

emitter material	work ¹⁾ function (eV)	melting ¹⁾ point (C)	sensitivity ²⁾ (Coulomb/g)	detection ³⁾ limit (g/sec)	emitter ⁴⁾ temperature (T)
Pt	5.65	1774	1.58	1.0×10^{-14}	< 650
Rh	4.98	1966	2.7×10^{-13}	1.6×10^{-3}	< 650
Mo	2.6	2620	2.5×10^{-1}	5.4×10^{-14}	< 650
Ir	5.27	2450	6.52	1.7×10^{-15}	< 650
Ni	5.15	1453	2×10^{-1}	2.1×10^{-13}	< 650
Co	5.0	1495	3.4×10^{-3}	1.3×10^{-12}	< 650
Re	4.96	3180			
W	4.55	3410			
Ta	4.25	3000			
Pd	5.17	1552			

1) These data are taken from "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 60th edition, 1979-1980.

2) To be measured under the optimum condition for the detection limit.

3) Minimum detectable amount at the signal to noise ratio 2.

4) Temperature for the minimum detectable amount.

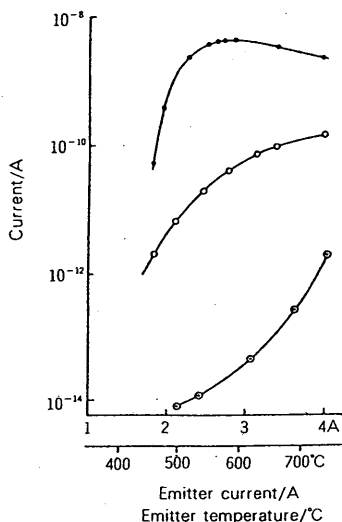


図2 エミッタ電流(エミッタ温度)の変化と感度, ノイズ電流, バックグラウンド電流の変化との関係 (●) 信号 (○) バックグラウンド電流 (◎) ノイズ電流
Emitter current and temperature dependence on tributylamine responses (●), noise current (◎) and background current (○) under a 40 ml/min helium carrier gas mixed with dried air at 20 ml/min. Sample size was 16 ng of TBA in acetone.

で説明できると考える。バックグラウンド電流は、エミッタの材料である白金中に含まれる K, Na がイオン化され K^+ , Na^+ として脱離してきたものと考えた。この考察は、時間が経過するとともに、バックグラウンド電流が減少してくるという実験結果からも矛盾していないし、古くから知られているように加熱された金属から正のアルカリ金属イオンが放出するという現象⁷⁾から間違いないと考える。しかし、数カ月間もこのエミッタを使用しても、感度に対する特性は変化しない。このことは、信号の特性は、エミッタに含まれるアルカリ金属不純物に関係しないことを示唆している。

エミッタ温度の高い領域では、試料による応答と SID のノイズレベルの比、すなわち S/N 比が減少する温度領域がある。この結果は、高い検出感度を示す最適のエミッタ電流(エミッタ温度)が存在することを意味する。図2から明らかなように、白金エミッタの場合、エミッタの加熱電流が 2.2~3.0 A (530°C~610°C) に設定したとき、最高の感度が得られる。そのときのノイズレベルは 1×10^{-14} A のオーダーであった。

4.3 エミッタの雰囲気ガスの影響

図3にエミッタの周囲雰囲気がヘリウム(He)ガスだけの場合と He ガスと空気ガスを混合したガスの場合の応答特性の変化を示す。どちらの雰囲気の場合も白金エミッタは空気中で高温においてコンディショニングしたものを使

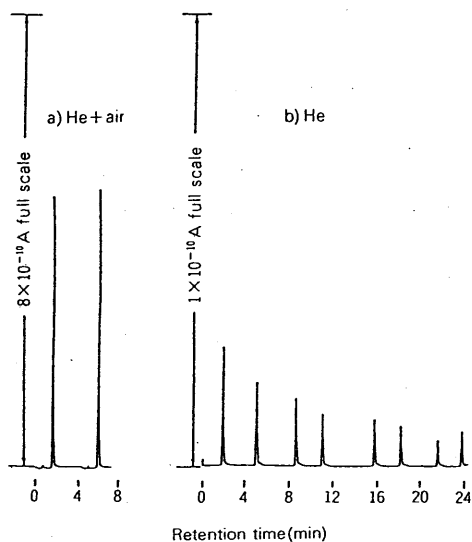


図3 エミッタの雰囲気ガスの検出器応答に対する影響
Influence of atmospheric environment composition to the detector response

用した。この結果、白金エミッタを酸素含有ガスの雰囲気中に置くことにより、そのエミッタ表面が酸化され、元の金属のみの表面より仕事関数が大きくなる事が理解できた⁸⁾。図3の(a)は He+空気の場合の応答である。(b)は白金エミッタをコンディショニングし、エミッタ表面を酸化被膜が形成されたのち、雰囲気ガスを He ガスのみに変えて、1 ppm の n-TBA のアセトン溶液を $1 \mu\text{l}$ 繰り返し導入し、その応答変化を検討した結果である。応答は、繰り返し導入とともに減少した。この現象は、白金エミッタ表面上で測定される有機物と酸化被膜を形成する金属酸化物が反応し、酸化被膜が徐々に剥がれていく結果と解釈される。

4.4 空気の流量と感度との関係

図4にキャリアガスの種類を変えた場合の空気流量の変化に対する応答の変化を検討した結果を示す。この結果から、表面電離検出器をキャリアガスの種類を変えて使用し

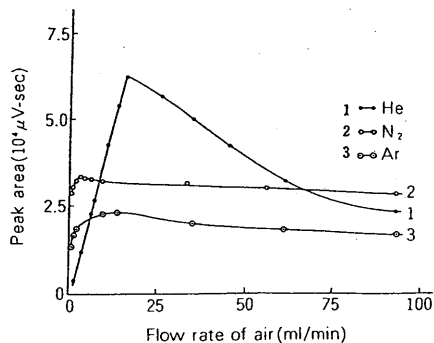


図4 空気の流量と感度との関係
Relationship between air flow rate and sensitivity

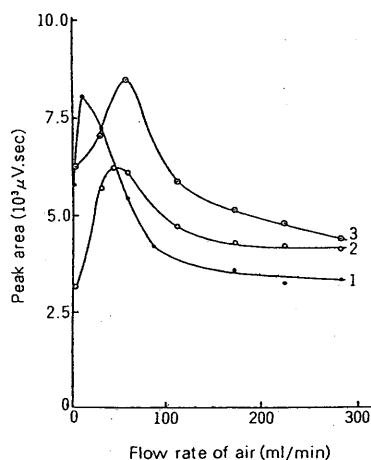


図5 キャリヤガス流量をパラメータとしたときの空気流量変化と感度との関係
Relationship between air/carrier gas flow ratio and sensitivity.
1. He 40 ml/min, 2. He 60 ml/min, 3. He 80 ml/min.

た場合、その応答特性に変化が観察される。これは、キャリヤガスの種類によって、その熱伝導度係数が異なりエミッタ表面の温度が違い、応答に変化をもたらすものと考えられる。また、キャリヤガスの種類により、最高感度を示すのに必要な空気流量が異なる。これは、キャリヤガスに含有されている不純物とかガスそのものの物理特性に原因していると考えられるが、正確な解釈は、現在のところできていない。応答の安定性と安定時間などから考察して、キャリヤガスとしてヘリウムガスを使用した場合がいくぶん他のガスより良好な結果を得ることができたので、以下の検討ではヘリウムガスを使用した。図5にキャリヤガスの流量を変えた場合の空気流量と応答との関係を示す。それぞれのガス流量で最高の応答を示す空気流量を示すポイントは存在するが、その範囲が狭いのと応答の安定性から考えて、通常は空気流量をSIDに100~200 ml/minと過剰に供給して使用した。

4.5 最小検出感度

感度(s)はイオン化する化学種のイオン化ポテンシャルIPとその化学種の白金エミッタ表面での生成効率に依存する。したがって、感度は化合物の種類によって大きく変化する。また、同一の化合物に対しての感度も、たとえば、エミッタ温度のような測定条件によっても感度は大きく変化する。図2から理解できるように、最小検出感度に対して、最適のエミッタ温度、バックグラウンド電流が存在する。図6にn-TBAの最小検出量を示すガスクロマトグラムを示す。この結果から考察すると、サブピコグラム以下の脂肪族第3級アミンの測定が容易に行なえる。感度を単位重量(グラム)当りのイオン量(クローン)で表現する

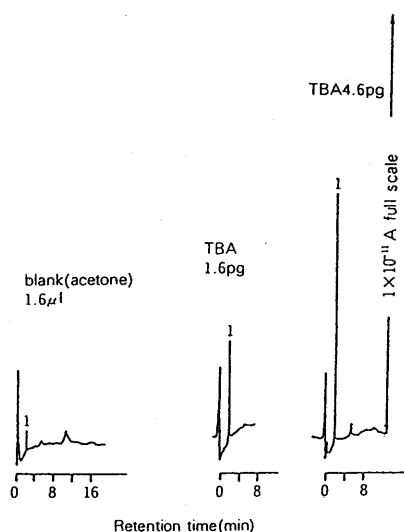


図6 最小検出量を示すガスクロマトグラム
Gas chromatograms showing minimum detectable quantity.
1=TBA; sensitivity, 1×10^{-10} AFS

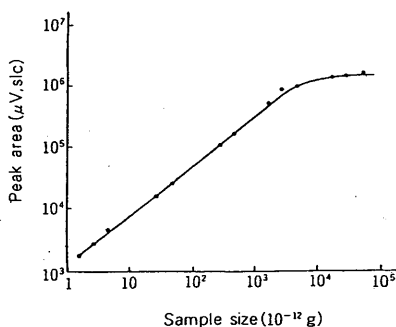


図7 SIDの直線性
The linearity of SID. Sample: tributylamine

とn-TBAに対するSIDの感度は、1.58 Coulomb/gであった。図6中のブランク(溶媒のアセトンのみを試料導入したとき)のガスクロマトグラムで極微量のn-TBAのピークが観察されているが、これはアミン化合物の強い吸着性に起因するもので、いくらガスクロマトグラフの系内を洗浄しても避けることができない。

4.6 直線性

図7にn-TBAを試料として使用した場合のSIDの直線性を示す。この結果から、上記の最小検出量から考えて検量線の直線部分、すなわちdynamic rangeは約 10^4 であった。勾配が 45° より少し小さいが、これはn-TBAに起因していると考えられる。

4.7 再現性

図8に260 pgのn-TBAを含有するアセトン溶液を20回繰り返し分析した場合のガスクロマトグラムを示す。最

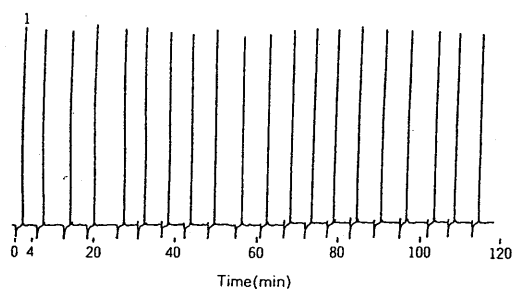


図8 SIDの再現性を示すガスクロマトグラフ
Repeatability with tributylamine. 1=TBA 260 pg; sensitivity, 1×10^{-10} AFS

表2 図8から測定されたSIDの再現性
Repeatability of SID measured from fig. 8

No.	peak area (uV. sec)
	tri-n-butylamine
1	11379
2	10911
3	10619
4	10672
5	10790
6	10835
7	10723
8	10910
9	10829
10	10912
11	10716
12	10541
13	10436
14	10863
15	10673
16	10795
17	10941
18	10935
19	11039
20	10857
X	10819
S. D.	198
(C. V.)%	1.8

X=mean

S. D.=standard deviation

C. V.=coefficient variance

Sample: tri-n-butylamine 260 pg

初の負のピークが溶媒のアセトンのピークである。表2にn-TBAの20回のピーク面積の再現性を示す。このときの変動係数は1.9%であった。

4.8 選択性

図9にアセトン溶媒中にブチルアミン(BA), ジブチルアミン(DBA), トリブチルアミン(TBA), ドデカンを含む試料を熱イオン化検出器(TID)とSIDで分析した

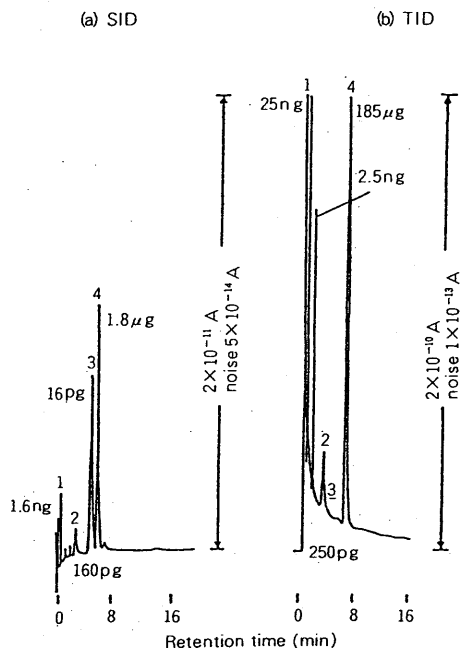


図9 SIDの選択性を示すガスクロマトグラフ
Gas chromatograms of butylamines and dodecane by SID and TID. Column: 10% Apiezon L+5% KOH on an 80~100 mesh Chromosorb W (AW-DMCS), 2m×2.6 mm i.d. glass column; column temperature: 150°C. (1) butylamine; (2) dibutylamine; (3) tributylamine; (4) dodecane. Different sample sizes were used in the SID and TID injections as indicated.

結果を示す。このガスクロマトグラムより、TIDとSIDの応答の違いが明確に理解できる。すなわち、SIDではTBA, DBAのような第3級, 第2級アミンに対して、著しく感度が高いことがわかる。炭化水素であるドデカンに対する感度比で定義されるSIDのTBAの選択性は 5.3×10^5 であった。このガスクロマトグラムから、とくにIPの低いTBAに対してサブピコグラムの測定が可能であることがわかる。また、選択性が高いと言われていたTIDでも溶媒であるアセトンのピークがかなり大きく表われているが、SIDではほとんど応答していないことがわかる。しかし、TIDの応答については、検出器の構造によって全く同じ応答にならないと考えるので、図9の結果は報告者が使用したTIDの応答特性であると考えられる。図9から、SIDにおいては第1級, 第2級, 第3級アミンによって感度が著しく異なることがわかる。この結果は、前述したように、異なる有機化合物のSIDの感度は化学種のIPに強く依存しているという事実から説明できる。この場合、電子供与体であるメチル基がIPを減少させるために感度差が生じていると考察する。

4.9 ベースラインの安定性

図10に、コンディショニングした後の白金エミッタを取

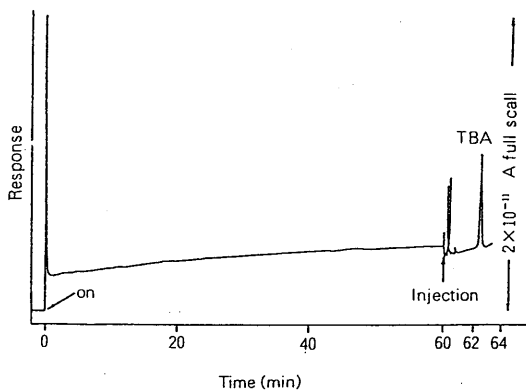


図10 SIDの安定化時間を示すデータ

SID behavior in the initialization process. Emitter current, 2.2 A; sample size, 80 μ g of TBA in acetone.

り付けたSIDのスイッチオンからの時間の経過に対するベースラインの安定状態を示す。 2×10^{-11} AFSと比較的高感度測定領域でも、安定の良いベースラインが1時間以内に得られることがわかった。

4.10 耐久性

エミッタを高温でコンディショニングする時のような場合は、長時間使用するためには、かなり注意が必要となる。しかし、n-TBAのようなアミン化合物の最小検出限界値を与える最適エミッタ温度(550°C~650°C)で使用する限り、約6カ月連続して安定に使用できた。これは、TIDと比較して、SIDの長所であると考えられる。

4.11 応用分析

SIDはガスクロマトグラフィーの全く新しい検出器であるので、SIDの基礎的な特性がまだ広く理解されていない。この検出器の応用性を研究することが、今後この検出器を進展させる重要な鍵になると考える。報告者らも数年前から種々の有機化合物に適用してきた。有効な応用例が数例あったので、以下に紹介する。

4.11.1 アミン化合物

図11に水中トリメチルアミン(TMA) 50 ppbのヘッドスペースガス分析例を示す。この結果から、ppbレベルのTMAの測定が可能であることが理解できる。このときの分析条件は次の通りである。装置は島津ヘッドスペースガス分析システムHSS-2B(図12参照)、カラムとしては15%PEG 6000+3% KOHをポラスポリマーのクロモソルブ103(80~100メッシュ)にコーティングしたものを、長さ2m、内径3mm ϕ のガラスカラムに充填したものを、使用した。カラム温度100°C、検出器・試料気化室温度200°C、キャリアガスとして、ヘリウムを使用し、そのときの流量は50 ml/minであった。島津ヘッドスペースガス分析システム(HSGC)の分析条件は、以下の通りであ

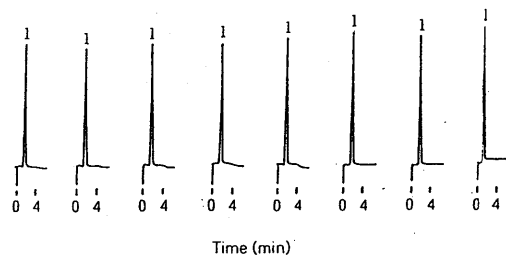


図11 ヘッドスペースGCによる水中のトリメチルアミンの分析例
Repeatability of a sample containing 50 ppb TMA in water by headspace gas chromatography. The operational conditions: equipment, Shimadzu GC-15APF gas chromatograph equipped with an HSS-3A headspace sampler; column, PEG6000 (15%) and KOH (3%) on Chromosorb 103 (80~100 mesh porous polymer beads) 3 mm i.d. x 2 m, glass column; column temperature, 100°C; detector/injection port temperature, 200°C; temperature of headspace sampler syringe, 120°C; sample vial temperature, 80°C; sample vial heating time, 30 min; sample volume, 1 ml; headspace gas volume, 0.8 ml; carrier gas, He, 50 ml/min.

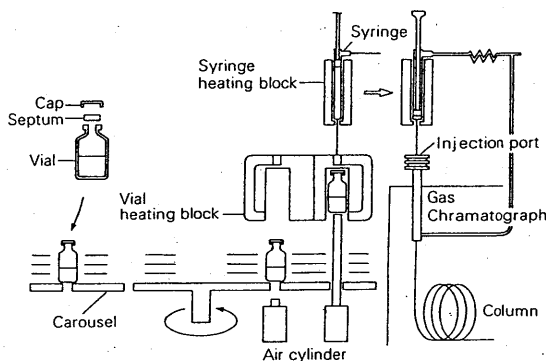


図12 島津ヘッドスペースガス分析システムHSS-2B
Shimadzu Fully Automatic Headspace Analysis System HSS-2B

る。

試料は図12の20 mlのバイアルビンに1 mlを入れ、シリンジ温度120°C、バイアルビンの保温温度80°C、保温時間30分に設定した。ヘッドスペースガスは0.8 mlをガスクロマトグラフに導入した。また、このTMAのヘッドスペースガスの良好な再現性をとるにあたっては、TMAの吸着性を考慮して、試料を入れたバイアルビンと空のバイアルビンを交互に置いて自動分析を行なった。

4.11.2 多環芳香族炭化水素(PAHs)

図13に発癌性の疑いのある多環芳香族炭化水素のガスクロマトグラムを示す。この分析結果は異なる感度で同じ試料を2度分析したもので、左のガスクロマトグラム(a)はSIDによる分析結果で、右のガスクロマトグラム(b)はFIDによる分析結果である。この二つのガスクロマトグラムの差は顕著で、たとえば、ベリレンのピークに着目するとFIDによるガスクロマトグラムでは非常に小さいピーク

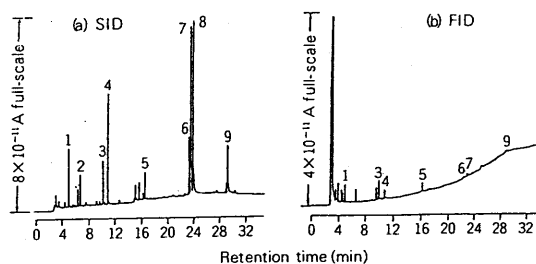


図13 SID と FID による多環芳香族化合物のガスクロマトグラム
Gas chromatograms of polycyclic aromatic hydrocarbons by SID and FID. (1) fluorene, 4.06 ng; (2) anthracene, 0.46 ng; (3) fluoranthene, 3.56 ng; (4) pyrene, 1.44 ng; (5) chrysene, 1.32 ng; (6) benzo[*a*]pyrene, 0.19 ng; (7) benzo[*e*]pyrene, 1.20 ng; (8) perylene, 0.14 ng; and (9) dibenzanthracene, 1.02 ng. Analytical conditions: column, chemically bonded fused-silica capillary column, CBP1-S50-050, 50 m×0.33 mm i.d.; carrier gas, He; flow rate, 5.3 ml/min; column temperature, 220°C for 1 min, then increased at 4°C min⁻¹ to 320°C, held for 30 min.

であるが、SID によるガスクロマトグラムでは極端に大きい応答を示している。検討された PAH に対しては、全体に SID の応答が FID の応答より大きかった。しかしながら、各 PAH の白金エミッタ表面で分解された化学種のイオン化ポテンシャルの値を知ることができないので、各 PAH の SID の応答は容易に予想できない。たとえば、SID ではベンゾ(a)ピレン、ペリレンなどに対してとくに高感度であるのに反して、フルオランテンに対しては、SID と FID はほとんど同じ感度を示す。FID の応答は種々の装置設計の間でも、すなわち種々のメーカーの FID の間でも、TID に比べて応答の共通性があるので、筆者らの研究結果はある程度一般化できると考えられる。また、このガスクロマトグラムからは、かなりシャープなピークに対しても SID の応答に広がりやテーリングの増加は確認されなかった。したがって、最近急速に発展を遂げている溶融シリカキャピラリカラムとの結合システムが、実用的で有効な技術となると考えられる。また、この結果から理解できるように、SID の極端に高い選択性によって SID はほとんどの固定相液体に対してあまり感度がない。したがって、昇温分析において増加する固定液体のブリーディングによって生じるベースラインドリフトは著しく少ない。これらの SID の特長は、今後の SID の分析化学上での発展を約束されているといっても過言にはならないであろう。

4.11.3 テルペン

熱イオン化検出器 (TID)、電子捕捉形検出器 (ECD) や蛍光光度検出器 (FPD) などは、ある種の元素が官能基を含んだ化合物に対して感度を示す検出器である。たとえば TID は窒素やリンを含んだ化合物に感度があり、ECD はハロゲンのような親電性化合物に対して感度があり、FPD はいおうやリンを含んだ化合物に感度がある。すなわち、

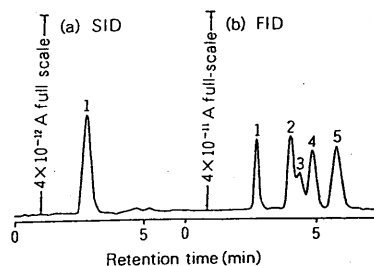


図14 SID と FID によるモノテルペンの分析データ
Analysis of monoterpenes with two different detectors. (a) SID channel and (b) FID channel. Column, 2 m×3 mm i.d., glass containing 3% OV-17 on Gas-Chrom Q, 100~120 mesh; column temperature, 50°C. Sample: each peak corresponds to 0.5 μg of the substance. Peaks: (1) α-pinene; (2) myrcene; (3) β-pinene; (4) D-limonene; and (5) carene.

ある特定の元素に対して選択的で高感度な検出器である。

それに対して、SID はある程度物質に選択的な検出器である。このことは、ある特定の元素または官能基に応答するのではなく、SID に応答する特定の化合物のみに感度があることを意味する。この現象はすでに述べたように、SID の感度が、白金エミッタ表面上で生成した化学種のイオン化ポテンシャルおよび表面上での化学反応を通して生成する化学種の収率に、強く依存している事実から理解できる。

図14はモノテルペンの混合物を分析したガスクロマトグラムである。この結果から、SID が特定の物質に応答する物質に選択的な検出器であることが理解できる。すなわち、SID の応答が化学構造が類似しているモノテルペン類の中でも α-ピネンだけにあることから、物質に特有の応答を示す検出器であることがわかる。

4.11.4 ステロイド

代表的なステロイドの試料を SID の新しい応用分野の探究のために検討した。図15はデハイドロエピアンドロステロン、プレグナンジオールおよびコレステロール各 20 ng のテトラヒドロフラン溶液を分析したガスクロマト

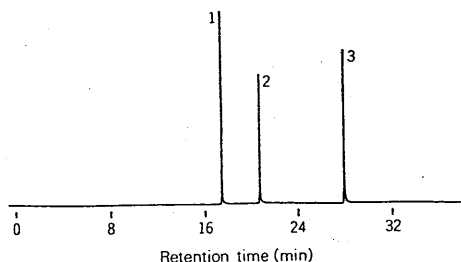


図15 SID によるステロイドの分析例
Analysis of a formulated steroid mixture in THF solution with SID. Conditions as in Fig. 12 with the exception of the column temperature, which was 300°C. Each peak corresponds to 20 ng of the substance. Peaks: (1) dehydroepiandrosterone; (2) pregnanediol; and (3) cholesterol.

グラムである。この結果から、ステロイドに関してナノグラムからサブナノグラムの高感度検出ができることがわかった。全てのステロイドに関して、SID は FID とほぼ同等の応答を示す。SID はステロイドの母核であるシクロペンタフェナントレン環に応答を示すということを突きとめた。図15はただステロイドの研究に対しての SID の応答性を示したもので、これからの研究では種々のステロイドの応答特性の検討や実際の試料に対する適用性などを研究する必要がある。

4.11.5 医薬品 (向精神薬)

SID はアミン骨核を有する医薬品の定常的な代謝研究に有効に利用できると考えられる。図16は血清中に3種の三環系向精神薬を血清に添加し、塩基性下でジクロメタンで抽出して、そのジクロメタンを GC に導入して得たガスクロマトグラムである。それぞれの各ピークは 400 pg に相当する量の応答を示す。2番目のピークであるデシプラミンの感度が少し小さいのは、この化合物が2級アミンだからである。SID を使用することによって、簡単な前処理で血清および血漿中の医薬品を迅速に高感度で測定することが可能である。イミプラミン、クロミプラミンに関しては、血中濃度として 1 ng/ml 前後の測定が容易に行なえる。

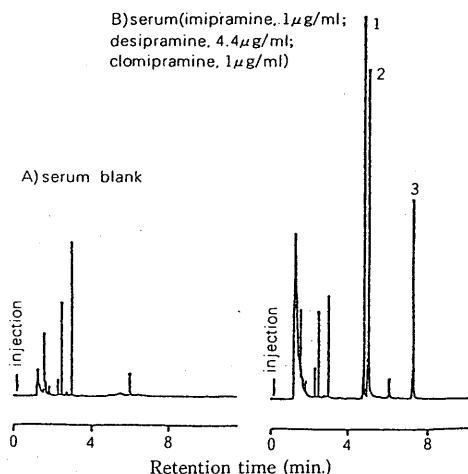


図16 SID による血清中の向精神薬のガスクロマトグラム

Gas chromatogram of extracts from serum to which antidepressants were added, using an SID. Column conditions as in Fig. 12 with the exception of the column temperature, which was 270°C. Peaks: (1) imipramine; (2) desipramine; and (3) clomipramine. On the assumption that the extraction efficiency is 100%, imipramine, clomipramine correspond to 2 ng, desipramine corresponds to 8.8 ng. Sensitivity, 8×10^{-11} AFS; noise, 5×10^{-14} A.

4.11.6 ヨウ化アセチルコリン

一般的に、4級アミン類は揮発性が著しく低いため、ガスクロマトグラフィー (GC) では気化されず分析することが困難であった。したがって、この4級アミン類を GC で分析するためには、従来から化学反応を利用した方法や熱分

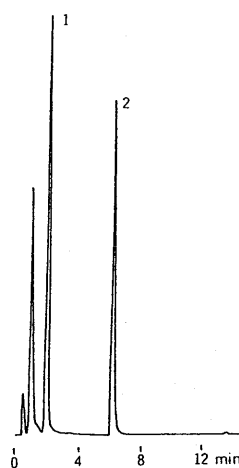
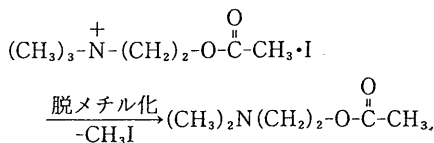


図17 アセチルコリンの分析例

Gas chromatogram of acetylcholine iodide, using an SID and curie point pyrolyzer. Column, chemically bonded fused silica capillary column, CBP-1-S25-050 (equivalent to OV-1), 25 m x 0.3 mm i.d., film thickness 0.5 μm; carrier gas, He; flow rate 5 ml/min; column temperature, 80°C; detector injection temperature 150°C pyrolysis temperature 255°C, pyrolysis time 10 msec. Peak: (1) Acetylcholine 40 ng; (2) Butylcholine 20 ng (internal standard)

解法により、脱メチル化を行なって揮発性の高い3級アミンに変えて分析する。また、アセチルコリンの尿中、血液中の要求される測定濃度域が非常に微量であるのと、生成した3級アミンの非常に強い吸着性のため、今まではこのような微量4級アミンの正確な測定が非常に困難であった。最近では、溶融シリカキャピラリカラムの出現に見られるようなカラムテクノロジーの進歩と、ここで述べてきた表面電離検出器 (SID) のような、脂肪族系第3級アミン化合物に対して著しく選択的高感度検出を可能にした新しい検出器の開発によって、生体内で重要な作用をするアセチルコリンのようなピコグラムオーダの極微量の生体内の4級アミンの測定が可能であると考えられる。図17に4級アミンを熱分解して、生成した3級アミンをSIDで検出した場合の分析例⁹⁾を示す。また、このときの熱分解反応による脱メチル化は下記の通りである。



5. む す び

表3に、他のガスクロマトグラフィーの代表的検出器である水素炎イオン化検出器 (FID) および熱イオン化検出器 (TID) と今回開発した SID を感度、検出限界、直線性な

表3 SID と他の GC 用イオン化検出器との性能比較
Performance comparison of the SID with
other ionization detectors for GC

	FID	TID	SID
Sensitivity (C/gX) ^a	0.015	0.2	1.58
Detection limit (gX/s)	3×10^{-12}	5×10^{-14}	1×10^{-14}
Selectivity (gY/gX) ^b		7×10^{-4}	5.3×10^{-5}
Linear dynamic range	2×10^6	10^5	10^4

a. X corresponds to propane for FID, azobenzene for TID and tributylamine for SID.

b. Y stands for acetone in case of TID and dodecane in case of SID.

どについて比較した。FID, TID の各特性値は文献から引用した¹⁾。この比較結果からも, SID の選択的で高感度な特性が理解できる。

すでに述べているように, SID の検出メカニズムは正イオンの表面電離機構であるが, TID はアルカリ金属などの低い仕事函数を持つ表面を利用した負イオンの表面電離機構であり, 興味ある対象となる。

この SID の技術は, 今後 GC において重要な役割をこなうことができるであろう。また GC 同様に超臨界流体クロマトグラフィーのための新しい検出器として使用することができると考えられる。

参 考 文 献

- 1) T. Fujii, H. Arimoto: Anal. Chem., 57, 2625 (1985)
- 2) T. Fujii and H. Arimoto: J. Chromatogr., 355, 375 (1986)
- 3) H. Arimoto, T. Fujii: Anal. Sciences, June, 7, 415 (1991)
- 4) V. V. Brazhnikov, M. V. Gurve, and K. I. Sakodynsky: Chromatog. Rev., 12, 1 (1970)
- 5) T. Fujii, H. Arimoto: Anal. Chem., 57, 490 (1984)
- 6) I. Langmuir, K. H. Kingdom, Proc. R. Soc. (London), 107A, 61 (1925)
- 7) L. P. Smith, Phys. Rev., 36, 381 (1930)
- 8) E. Yazandberg, E. G. Nazarov, V. Kh. Rasulev, Sov. Phys. Thech. Phys., 25, 473 (1980)
- 9) 有元, 藤井, 日本分析化学会第38年会講演要旨集, 43, (1989)

広告

関東化学 株式会社

日本分析工業 株式会社

ジーエルサイエンス 株式会社

株式会社 島津製作所

西川計測 株式会社

残留農薬試験用 農薬混合標準液

食品衛生法による残留農薬基準や、水質基準、ゴルフ場農薬に係わる暫定指導指針など、近年農薬に関する規格基準が多数設定されるようになりました。当初は、個別分析を主体としていた試験法も、対象農薬数の増加に伴い、より効果的な一斉分析法が採用されるようになりつつあります。弊社ではこれらの分析法に対応すべく計20種類の農薬混合標準液をご用意させて頂いております。

1 水質試験用農薬混合標準液

3品目

GC対象：13種混合標準液 / GC-MS対象：3種混合標準液 / オキソソニ体：4種混合標準液

2 ゴルフ場農薬分析用農薬混合標準液

4品目

GC対象：25種混合標準液 / GC対象：4種混合標準液 / GC対象：2種混合標準液 / LC対象4種混合標準液

3 「残留農薬迅速分析法」対応農薬混合標準液

12品目

有機塩素系混合標準液(2品目) / ビレスロイド系混合標準液(2品目) / N-メチルカルバメート系混合標準液(1品目) / 窒素系混合標準液(3品目) / 有機リン系混合標準液(4品目)

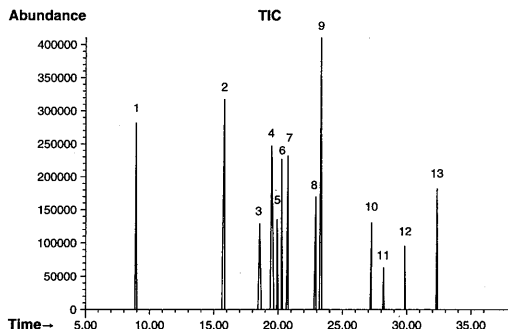
4 環境分析用農薬混合標準液

1品目

有機リン系：4種混合標準液

農薬混合標準液1(水質分析GC対象13種混合標準液)の分析例

Column : HP-5ms 0.25mm×30m 0.25 μ m
Oven : 50°C (2min) - 20°C/min - 120°C - 5°C/min - 265°C - 20°C/min - 280°C (3min)
Carrier : He, 55.2 kPa
Injection : 250°C
Detection : MS



1. ジクロロボス
2. フェノプカルブ
3. シマジン
4. プロピザミド
5. ダイアジノン
6. クロタロニル
7. イプロベンホス
8. フェントロチオン
9. チオベンカルブ
10. イソプロチオラン
11. イソキサチオン
12. クロロニトロフェン
13. EPN

詳細に関してはパンフレットをご請求下さい。



関東化学株式会社 試薬事業本部

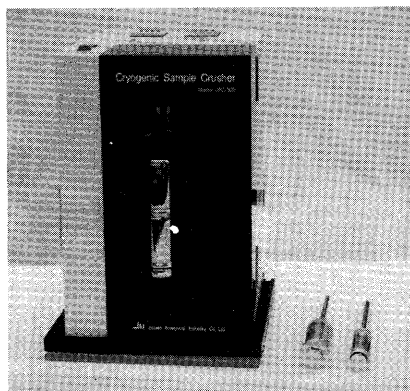
〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3-11-5 03(3663)7631
〒541-0048 大阪市中央区瓦町2-5-1 06(6222)2796
〒812-0007 福岡市博多区東比恵2-22-3 092(414)9361

≪ インターネットホームページ ; <http://www.kanto.co.jp> E-mail; reag-info@gms.kanto.co.jp ≫

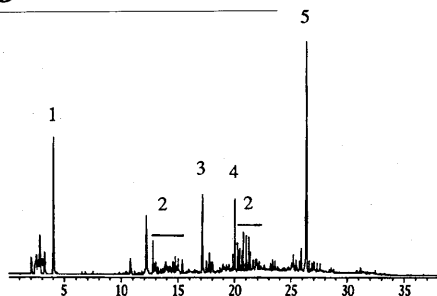
高分子化合物粉碎用

冷凍粉碎機

JFC-300型



JFC-300型

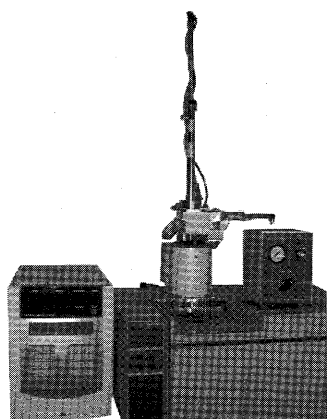


1 : Toluene 2 : Paraffin and olefine
3 : n-C₁₂ 4 : n-C₁₅ 5 : BHT

粉碎条件 : 液体窒素中、1,200回/1分、10分間
測定条件 : 80℃、30分間加熱
P&T装置 : JHS-100A
カラム : DB-5、0.25×30m

粉碎した加硫 EPDM (ウエハボックス用
シール材) のアウトガスクロマトグラム

- 1) プラスチック、ゴムなどのすべてのポリマーを液体窒素中で粉碎することができます。
- 2) 標準の試料容器では、PC、PEを除き一度に3 gのポリマーを10分間で粉碎することができます。そのときの液体窒素の消費量は約300 mlと経済的です。
- 3) 高分子添加剤分析とか、ポリマーのアウトガス分析用の試料前処理装置として最適です。
- 4) 微粉末化することによって、高分解能な固体NMRスペクトル測定ができるようになります。
- 5) 加硫ゴムでも本機でKBrと共に粉碎し錠剤化すると、IR測定が可能となります。



熱分解ガスクロの自動化なら
国内でただひとつ

キューリーポイントパイロライザ用

パイロオイルサンブラ

JPS-350型

高分子分析の未来と取り組む!

JAI

日本分析工業株式会社

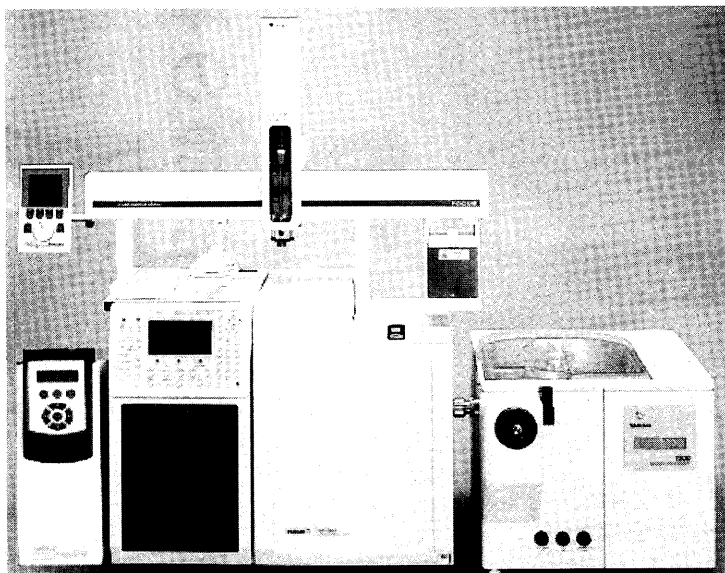
URL <http://www.jai.co.jp/>

営業 : sales-1@jai.co.jp
技術 : service@jai.co.jp
分析 : labo@jai.co.jp

□ 本社・工場 : 〒190-1213 東京都西多摩郡瑞穂町武蔵 208
□ 大阪営業所 : 〒532-0002 大阪市淀川区東三国 5-13-8-303
□ 開発研究所 : 〒190-1211 東京都西多摩郡瑞穂町石畑 2165

TEL : 042-557-2331 FAX : 042-557-1892
TEL : 06-6393-8511 FAX : 06-6393-8525
TEL : 042-557-2333 FAX : 042-557-2336

DTD/DMI-GC-MSシステム



Varian 1200 Quadrupole MS/MSとの組み合わせ例

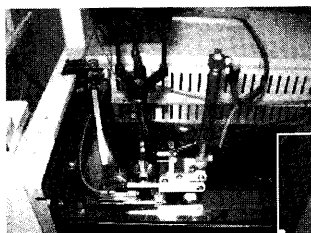
アプリケーション

- ポリマー分析
- ディーゼル微粒子中の炭化水素
- マトリックス中の揮発物質の分析
(食品中残留農薬成分分析)

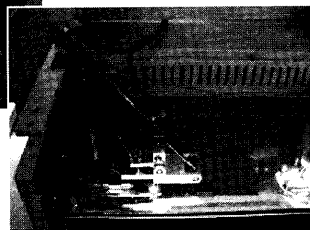
DTDシステムは、不活性流路による多検体自動分析が可能です
どのメーカーのGCにも搭載可能です

タンデム四重極MS/MSとの組み合わせは、新規分析ツールとして期待できます

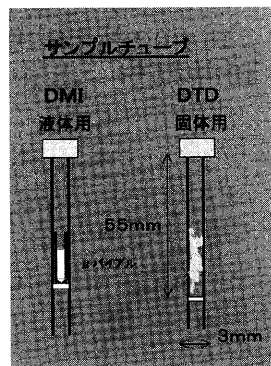
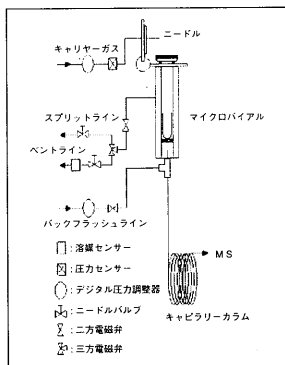
DTD/DMIシステム



加熱炉OPEN



加熱炉CLOSE



XYZロボットを利用し、多検体サンプルを自動で加熱炉に搬送
サンプルを加熱し、揮発成分をキャピラリーGC/MSで分析します
「固形サンプルをそのまま」、「簡易前処理を施した抽出液」を分析できます

島津の食品中残留農薬分析

食品中残留農薬分析用

クリーンアップGPC-GC/MS

Prep-Q

●島津独自の複合分析装置

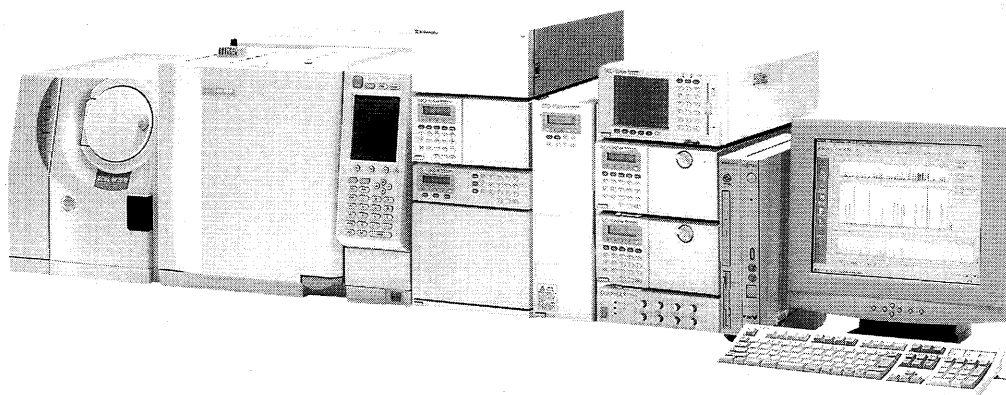
クリーンアップGPC前処理装置とGC/MSをオンラインで接続した複合分析装置。厚生省通知の「残留農薬迅速分析法」を応用して分析の自動化を更に進めました。

●分析時間とコストを節約

クリーンアップ前処理とGC/MS測定 of オンライン自動化により、分析時間を「残留農薬迅速分析法」の1/2に短縮しました。

●分析を省力化

「残留農薬迅速分析法」では手作業の濃縮操作等を自動化することにより、分析を省力化し、濃縮用ガラス器具の洗浄などの手間も省けます。



株式会社 **島津製作所**
京都市中京区西ノ京桑原町1

分析計測事業部 (075) 823-1195
お問合せはもよりの営業所へ

- 東京 (03) 3219-5685
- 関西 (06) 6373-6551
- 札幌 (011) 205-5500
- 東北 (022) 221-6231
- 郡山 (024) 939-3790
- つくば (0298) 51-8515
- 北関東 (048) 646-0081
- 横浜 (045) 311-4615
- 静岡 (054) 272-5600
- 名古屋 (052) 565-7531
- 京都 (075) 811-8151
- 神戸 (078) 331-9665
- 岡山 (086) 221-2511
- 四国 (087) 834-3031
- 広島 (082) 248-4312
- 九州 (092) 283-3334

1台でも多彩な分析が可能、食品衛生法に準拠した分析に最適

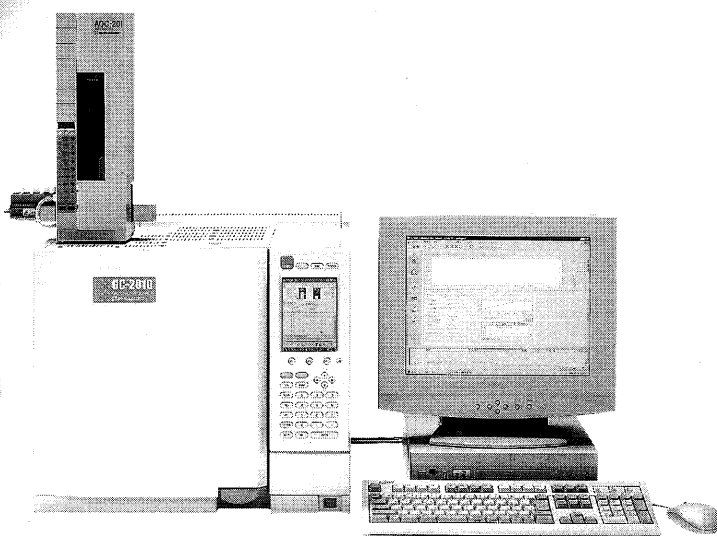
ガスクロマトグラフGC-2010

残留農薬分析システム

食品の安全性を確保するためには、素材材料の管理、品質チェックが重要な課題となります。

農産物、水産物、対象農薬成分ごとに、それぞれ個々の検査方法が規定されております。

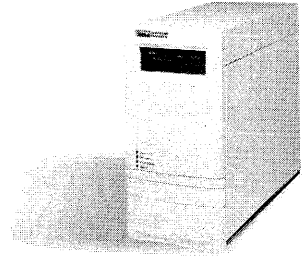
島津ガスクロマトグラフ GC-2010をご使用いただければ、対象農薬成分に必要な試料気化室、検出器を選択し、食品衛生法に準拠した分析を確実に迅速に行うことができます。



Entech7100Aは、揮発性有機化学物質分析用に設計されたベンチトップ型自動濃縮装置です。

大気中に存在する VOHAPs（揮発性有機有害大気汚染物質）や食品／植物からの香気中の VOC 成分に最適な3ステージ方式を採用し、自動制御をはじめ操作性に優れたさまざまな機能を備えています。

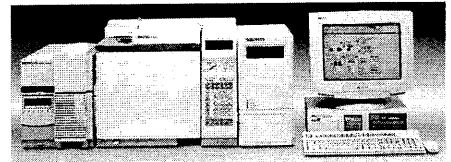
Entech7100A



特長

◎先進の3ステージ濃縮方式

- ・幅広い揮発性有機化合物の測定が行えます。
- ・マイクロスケール・パージ・アンド・トラップモードにより、VOHAPsの分析が行えます。
- ・ダイレクトフォーカシングモードにより、スクリーニング分析が行えます。



運用例

◎濃縮分析・自動化を考えた設計

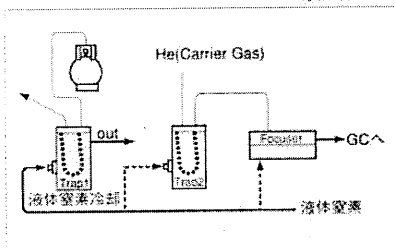
- ・VP-Pulse機能により、室内雰囲気による濃縮装置配管系への汚染を防ぎます。
- ・スクリーニング分析により、高濃度サンプルによる濃縮流路系の汚染が防げます。
- ・濃縮装置単体でサンプル4検体、オートサンプラにより、最大32検体まで自動化できます。
- ・QA/QCレポート機能により、装置の全パラメータが記録され、試料導入の確認が行えます。

◎簡単操作

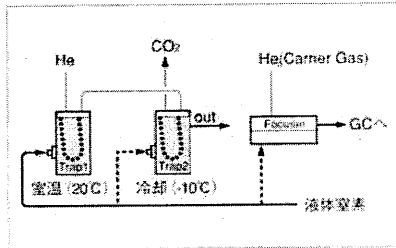
- ・シーケンス・条件設定・動作状態も一目で分かるグラフィック画面を採用しており、操作が簡単です。

■キャニスタサンプルの冷却濃縮

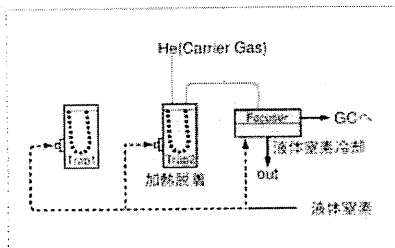
Trap 1: Glass Beads
Trap 2: Tenax



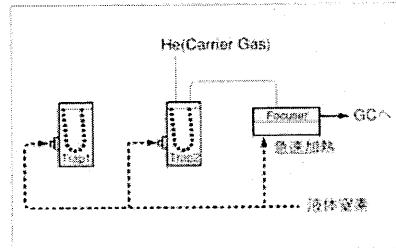
■マイクロスケール パージアンドトラップ



■クライオフォーカシング



■インジェクション



「食物の安全性管理とクロマトグラフィー」

(第 254 回 ガスクロマトグラフィー研究懇談会 特別講演会資料) ¥1500 円

2002 年 12 月 6 日 初版第 1 刷

編 者 渡辺征夫

発 行 日本分析化学会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会

住 所 〒 141 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

電話番号 TEL:03-5487-2790, FAX:03-3490-3572

I S B M ; *****