PCB 分析法を利用した牛乳中残留農薬の分析について

福井県　福井県衛生環境研究センター　小西　伊久江

１．はじめに

当センターでは行政検査の一環として、県内で製造または販売される牛乳について成分規格検査とともに特殊検査の一つである PCB 検査と残留農薬(β-BHC、DDT、ディルドリン)検査を実施している。平成 18 年 5 月 29 日から新たに農薬等のポジティブリスト制が導入され、牛乳中の有機塩素系農薬の暫定許容基準が廃止されたことから、多数の農薬等を検査対象とすることになった。有機塩素系農薬は PCB と共通した構造や性質を持っていることから、PCB 分析法と同じ方法で牛乳の脂肪抽出を行い、一連の操作から溶出液を 2 分画し、PCB と有機塩素系農薬を定性定量している。

今回、有機塩素系農薬に準じて分析するピレスロイド系農薬等についても、PCB 分析法を適用させて牛乳中の残留農薬の分析項目を増やすことを検討し、若干の知見を得たので報告する。

２．方法

1).試験溶液の調整法：試料脂肪の抽出

牛乳 150ml にメタノール 150ml およびシュウ酸ナトリウム 2g を加えて混合する。これに、エチルエーテル 75ml を加えて５分間振とうする。さらに、ヘキサン 75ml を加え５分間振とう後、1500rpm10 分間遠心分離を行う。静置後、500ml の蒸留水を入れた分液ロートに有機層を加え、注意深く混合し、静置後水層を捨てる。有機層を 100ml の蒸留水で 2 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムを適量加え脱水後、ナス型フラスコへろ過し、濃縮・乾固する。

2).添加回収試験

0.1ppm 混合標準液 2ml を試料脂肪 3g に添加し、アセトニトリル-ヘキサン分配を行い、フロリジルカラムクロマトグラフィーにより 15%エチルエーテル含有ヘキサンで溶出して 4ml に濃縮する。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによりヘキサンで溶出した Fr1(PCB、有機塩素系農薬等)画分と、15%エチルエーテル含有ヘキサンで溶出した Fr2(有機塩素系農薬等)画分に分画する。2 画分を濃縮定容し、ECD 検出器付ガスクロマトグラフで測定した。添加試料については 3 回、無添加試料については１回分析を行った。

3).対象農薬：有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬 25 種 44 項目

混合標準液：それぞれの対象標準農薬をガスクロマトグラム上で保持時間の近いピークが重ならないように 3 グループに調整した。

３．結果

添加回収の結果は表のとおり。対象農薬 44 項目のうち、PP'-DDE(78.68%)と OP'-DDT (36.82%)については Fr1 画分に混入がみられたが、他は Fr２画分に分離した。Fr1 画分と Fr2 画分を合わせた回収率は 70%から 120%のものは 31 項目､70%以下のものは 10 項目、120%以上のものは 3 項目であった。

４．考察

今回の結果からピレスロイド系農薬等についても、PCB 分析法を適用させた分析が可能であることが確認された。なお、Fr1 画分に PP'-DDE と OP'-DDT が混入したことは、シリ

ガゲルカラムクロマトグラフィーのシリカゲルの活性度が弱くPP'-DDE 分離が悪かったため、 OP'-DDTも分離されたと考えた。

表 対象農薬44項目の回収率 n=3

混合標準液ｸﾞﾙｰﾌﾟ1

	項 目	種類	Fr1画分 回収率(%)	Fr1画分 CV(%)	Fr2画分 回収率(%)	Fr2画分 CV(%)
1	α-BHC	①	0	0	113.30	13.18
2	γ-BHC	①	0	0	95.94	16.71
3	ｼﾞｸﾛﾌﾙｱﾆﾄﾞ	①	0	0	13.75	127.20
4	ｼﾞｺﾎｰﾙ	①	0	0	114.11	29.58
5	ﾌﾟﾛｼﾐﾄﾞﾝ	③	0	0	88.60	17.72
6	PP'-DDD	①	0	0	83.52	21.14
7	PP'-DDT	①	0	0	110.42	16.91
8	ﾌｪﾝﾌﾟﾛﾊﾟﾄﾘﾝ	②	0	0	154.65	17.48
9	ｼﾊﾛﾄﾘﾝ-1	②	0	0	59.24	39.08
10	ｼﾊﾛﾄﾘﾝ-2	②	0	0	183.65	18.56
11	ﾍﾟﾙﾒﾄﾘﾝ-1	②	0	0	83.74	16.65
12	ﾍﾟﾙﾒﾄﾘﾝ-2	②	0	0	103.01	18.36
13	ｼﾍﾟﾙﾒﾄﾘﾝ-1	②	0	0	41.41	92.86
14	ｼﾍﾟﾙﾒﾄﾘﾝ-2	②	0	0	108.14	16.59
15	ｼﾍﾟﾙﾒﾄﾘﾝ-3	②	0	0	106.80	12.50
16	ｼﾍﾟﾙﾒﾄﾘﾝ-4	②	0	0	116.05	21.31
17	ﾌｪﾝﾊﾞﾚﾚｰﾄ-1	②	0	0	102.70	17.70
18	ﾌｪﾝﾊﾞﾚﾚｰﾄ-2	②	0	0	96.54	19.22
19	ﾃﾞﾙﾀﾒﾄﾘﾝ	②	0	0	104.31	16.76

混合標準液ｸﾞﾙｰﾌﾟ2

	項 目	種類	Fr1画分 回収率(%)	Fr1画分 CV(%)	Fr2画分 回収率(%)	Fr2画分 CV(%)
1	β-BHC	①	0	0	78.3	9.28
2	δ-BHC	①	0	0	85.8	11.68
3	ﾌｻﾗｲﾄﾞ	①	0	0	1.4	7.89
4	ｷｬﾌﾟﾀﾝ	①	0	0	1.4	49.94
5	PP'-DDE	①	78.68	17.17	25.0	5.42
6	ｸﾛﾙﾍﾞﾝｼﾞﾚｰﾄ	①	0	0	16.2	34.02
7	OP'-DDT	①	36.82	26.54	47.3	8.65
8	ﾋﾟﾌｪﾝﾄﾘﾝ	②	0	0	72.9	12.06
9	ｱｸﾘﾅﾄﾘﾝ	②	0	0	86.7	10.95
10	ｼﾌﾙﾄﾘﾝ-1	②	0	0	93.7	9.31
11	ｼﾌﾙﾄﾘﾝ-2	②	0	0	100.7	15.10
12	ｼﾌﾙﾄﾘﾝ-3	②	0	0	111.7	12.04
13	ｼﾌﾙﾄﾘﾝ-4	②	0	0	87.5	12.61
14	ﾌﾙｼﾄﾘﾈｰﾄ-1	②	0	0	101.4	11.57
15	ﾌﾙｼﾄﾘﾈｰﾄ-2	②	0	0	85.5	10.97
16	ﾌﾙﾊﾞﾘﾈｰﾄ-1	②	0	0	89.6	10.06
17	ﾌﾙﾊﾞﾘﾈｰﾄ-2	②	0	0	97.5	9.92

混合標準液ｸﾞﾙｰﾌﾟ3

	項 目	種類	Fr1画分 回収率(%)	Fr1画分 CV(%)	Fr2画分 回収率(%)	Fr2画分 CV(%)
1	ﾃﾌﾙﾄﾘﾝ	②	0	0	73.7	11.92
2	ｸﾛﾛﾀﾛﾆﾙ	①	0	0	0.2	91.77
3	ﾁｱﾒﾄｷｻﾑ	③	0	0	25.1	10.81
4	ﾌｨﾌﾟﾛﾆﾙ	③	0	0	0.4	21.95
5	ｸﾛﾙﾌｪﾅﾋﾟﾙ	③	0	0	84.4	14.99
6	ｱｾﾀﾐﾌﾟﾘﾄﾞ	③	0	0	57.8	86.43
7	ｴｽﾌｪﾝﾊﾞﾚﾚｰﾄ	②	0	0	114.8	19.67
8	ﾄﾗﾛﾒﾄﾘﾝ	②	0	0	135.7	25.31

①有機塩素系農薬 ②ピレスロイド系農薬 ③CL基保有農薬