

# イチゴにおけるキャプタン，エンドスルファン プロチオホス及びクレソキシムメチルの消長について

阿部 敦子 相澤 博 大谷 倫子 藤田 晃三

## 要 旨

キャプタン，エンドスルファン，プロチオホス，及びクレソキシムメチルを検出したイチゴを用いて，水洗い，食塩水洗い，加熱による消長を検討した。また同時に，測定方法，定量方法が結果の平均値とばらつきの大きさに与える影響を検討した。使用したイチゴは同一ロットのもの2箱（以下箱A，Bとする）であったが，キャプタンとクレソキシムメチル濃度が高いイチゴが入った箱と，エンドスルファンとプロチオホス濃度が高いイチゴの入った箱がある事が判明した。各処理による濃度変化は，エンドスルファンについては少なかったが，プロチオホスでは約3割，キャプタンでは約8割の減少が見られた。クレソキシムメチルは，水洗い，食塩水洗いでは約半分に減少したが，加熱により約8割増加した。

## 1 緒 言

キャプタン，エンドスルファン，プロチオホス，及びクレソキシムメチルが検出されたイチゴを用い，水洗い，食塩水洗い，加熱によるこれら4農薬の濃度変化について検討した。

また，同時に，これらの前処理を異なる方法で行い，ガスクロマトグラフィーも複数の検出器（電子捕獲検出器（ECD），窒素・リン検出器（NPD），質量選択検出器（MSD））を用いて測定することにより，サンプリングの仕方，ミニカラムクリーンアップの有無，測定法の違い等が結果の平均値とばらつきにどのような影響を与えるかを検討したので，概要を報告する。

## 2 方 法

### 2-1 試 薬

標準溶液は林純薬（株）製，または和光純薬（株）製の標準品を，アセトンまたはヘキサンで

適宜希釈して用いた。

GC用試料調製に用いたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）用溶離液はHPLC用酢酸エチルとHPLC用シクロヘキサンを1:1で混合したものを，その他の溶媒及び，無水硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムは，残留農薬試験用を用いた。

水はイチゴを洗うものは水道水を，その他は，Milli-RXとMilli-Q SPで精製したものを残留農薬試験用のn-ヘキサンで洗浄して用いた。イチゴを洗う食塩水は，残留農薬試験用の食塩と水道水を用いて約1%のものを調製した。なお，この食塩水についてブランク試験を行ったが，妨害となるピークは現れなかった。

ミニカラム：アキュボンDシリカ1g/6ml

### 2-2 装 置

ガスクロマトグラフ

HP5890(ECD)：表1-1

HP6890(NPD)：表1-2

HP6890/5973(MSD): 表1-3

ゲル浸透加圧クロマトグラフィー(GPC)装置: 表1-4

ホモジナイザ: Polytron

### 2-3 GC用試料調製 (試料調製1回目)

イチゴをA, B各箱から同量採取し, へたを除去した後ワーリングブレンダーで均質化した。約30gを正確に採取し(5反復)アセトニトリルを加えホモジナイズし, KD濃縮, 酢酸エチル転溶(NaCl濃度10%)後, GPC用溶離液で6mlとしその1mlをGPCに注入した。該当画分を室温で窒素を吹き付けて濃縮し, アセトンで1mlとし, キャプタンとエンドスルファンについては, ECD/GCを, プロチオホスとクレソキシムメチルについてはNPD/GCをそれぞれ用いて, アセトン溶液の標準溶液により得られた検量線により濃度を測定した。

ECD/GCを用いて測定したキャプタンとエンドスルファンについてのみ, 希釈(アセトンで10倍希釈)とミニカラムクリーンアップの効果を検討した。ミニカラムクリーンアップは, 別にGPCの該当画分を1mlの15%エーテル/n-ヘキサン溶液とし, 10mlの15%エーテル/n-ヘキサンのコンディショニングしたミニカラムに負荷し, 負荷時の溶出液と15%エーテル/n-ヘキサン8mlの溶出液をFr1, 50%エーテル/n-ヘキサン12mlの溶出液をFr2とした。Fr1, Fr2を別々に濃縮し1mlに定容したのち, ヘキサンで10倍希釈し, ヘキサン溶液の標準溶液により得られた検量線を用いて測定した。Fr1とFr2の合計値を試料濃度とした。

### 2-4 粒ごとの濃度検討用試料調製

凍結保存していたイチゴをA, B各箱からそれぞれ4個ずつ採取し, へたを除去した後2個ずつを各々2個のコニカルピーカーに採取し, 秤量した。これら4個のコニカルピーカーにアセトニトリルを加えホモジナイズし, KD濃縮, 酢酸エチル転溶(NaCl濃度10%)後, GPC用溶離液で6mlとしその1mlをGPCに注入した。該当画分を室温で窒素を吹き付けて濃縮し, アセトンで1mlとした。

### 2-5 水洗い等の処理後の濃度変化検討用試料調製

(試料調製2回目)

凍結保存していたイチゴをA, B各箱から同量採取し, へたを除去した後縦に4等分し, それぞれを別々のピーカーに採取し, 無処理のものは, そのまま乾いた刃でホモジナイズし, 試料とした。水洗いは, 水道水約200mlを入れ, 攪拌後デカントで棄てることを3回繰り返した。食塩水洗いは, 食塩水約200mlを入れ, 攪拌後デカントで棄てることを3回繰り返した。加熱は, 攪拌しつつ直火で15分間加熱した。水洗い, 食塩水洗い, 及び加熱については, 処理する前後の重量を秤量し, 処理後, 乾いた刃でホモジナイズし試料とした。

これら4種類の均質化した試料から, 約30gを正確に採取し(3反復), 選られた12個についてそれぞれアセトニトリルを加えホモジナイズし, KD濃縮, 酢酸エチル転溶(NaCl濃度10%)後, GPC用溶離液で6mlとしその1mlをGPCに注入した。該当画分を室温で窒素を吹き付けて濃縮し, アセトンで1mlとし試料溶液とした。

ガスクロマトグラフ(ECD, NPD, MSD)には, 試料溶液50 $\mu$ lとアセトン50 $\mu$ lを100 $\mu$ lのバイアルインサート中混合したもの, 及び, 試料溶液50 $\mu$ lと0.5ppmの標準溶液50 $\mu$ lを100 $\mu$ lのバイアルインサート中で混合したものを別々に注入した。別に作成した検量線でその濃度を測定し絶対検量線法による濃度とし, その面積の差を用いてその濃度を測定したものを標準添加法による濃度とした。

## 3 結果および考察

### 3-1 希釈とミニカラムクリーンアップの効果

一回目の測定結果を表2に示した。

一般的に, マトリクスの存在しない標準溶液を用いてマトリクスの存在する試料溶液を測定するとGCカラムなどに吸着されるために起こる農薬の損失が試料溶液よりも標準溶液の方で多くなるため, 試料中の濃度が実際よりも多く測定されることが知られている。表2においては, ミニカラムで精製

したものが、最もマトリクスの影響が少なく、真の値に近いものであることが推測される。実際、ミニカラム精製を行わないものは、行ったものより濃度が高くなっている。

希釈の効果については、 $\beta$ -エンドスルファンでは、希釈したほうが試料濃度が低くミニカラムで精製したものの濃度とも良く一致し、希釈によりある程度マトリクスの影響を除去できると考えられる。一方  $\beta$ -エンドスルファンでは希釈しても濃度に差はなく、どちらもミニカラムで精製したもののより高い値となっていることから、単に希釈するだけでは、マトリクスの影響を除去できないことがわかる。逆にキャプタンの場合は希釈したほうが高い濃度で測定され、希釈しないものの方がミニカラムで精製した値に近くなっている。検出器がFPDの場合は、有機物が多量に共存した場合に検出感度が低下するという現象が一般的に知られている。今回のキャプタンの結果から、このような現象がECDでも起こる可能性も推測されるが、今後検討が必要である。

### 3-2 粒ごとのばらつき

結果を表3に示した。AとBの箱別に農薬の濃度を比べていくと、キャプタンとクレソキシムメチル、エンドスルファンとプロチオホスという組み合わせに分かれ、AとBの箱で明らかな差があった。このように、たとえ同じロットであっても、使われている農薬が異なったり、濃度も、粒ごとにもみるとかなりばらついていることが分かる。

### 3-3 標準添加法と絶対検量線法の比較

二回目の結果を表4-1～表4-10に示した。

一般的に、マトリクスの影響を受けやすい農薬ほど、標準添加法と絶対検量線法の定量値の差が大きくなると考えられるが、キャプタンはECDでもMSDでも、前者で求めた濃度の平均値が後者で求めた濃度のほぼ1/3と大きな差があった。一方エンドスルファンについては、ECDでは二つの定量値の間にほとんど差がみられなかった。

変動係数は検出器、農薬の種類に関わらず標準添

加法の方が高くなっており、希釈時の誤差などが影響していると推測される。

### 3-4 検出器の比較

表4-1～表4-10の結果を検出器ごとに比較してみると、濃度平均値ではMSDの3イオンの結果はよく一致しており、また、キャプタンとエンドスルファンについてはさらにECDの結果とも、プロチオホスとクレソキシムメチルについては、さらにNPDの結果とも大体一致していた。

ばらつきについて見ると、水洗や加熱後のキャプタンのように、濃度が低いもの、また、ECDにおけるプロチオホスとクレソキシムメチル、MSD( $m/z=266$ )、NPDにおけるキャプタンのように感度が低い場合にばらつきが大きくなり、このような場合、測定値の信頼性が低くなっていると考えられる。

### 3-5 各処理における4農薬の消長

表4-1～表4-10において、検出器や測定方法が違っても、各処理による相対的な濃度変化のパターンは大体同じであった。絶対検量線法で得られたデータについて、MSDの3イオンの平均値から求めた試料濃度を、水洗い、加熱などの処理に伴う重量の変化を補正した後無処理の濃度を1としてグラフに表すと図1のようになった。

エンドスルファンは処理によりわずかの濃度減少であったが、キャプタンは処理により約8割、プロチオホスは約3割の減少がみられた。クレソキシムメチルは水洗い、食塩水洗いにより約半分に減少したが、加熱処理により約8割の増加となった。

クレソキシムメチルが加熱により増加している理由については、標準添加法でマトリクスの影響を除去して測定した結果でも同様のパターンを示すことから、加熱によるマトリクスの変化により見かけの濃度が高くなっている可能性はないと考えられる。他には、(1)代謝物に変化したものが、加熱によりもとの物質に戻った、(2)固体に吸着していたものが加熱により遊離して抽出されやすくなった、(3)加熱による水分含量の変化などによって、加熱していないものより抽出効率が良くなっ

た，などの理由が推測される。

Cabrasらがワインと発酵前の果汁中の農薬の消長について検討した結果<sup>1)</sup>では，遠心分離，ろ過などの過程でクレソキシムメチルの濃度が減少している。これは，固体に吸着して除かれたためと予想されるが，今回のクレソキシムメチルの濃度変化については，今後添加回収試験などにより要因を検討する必要があると思われる。

#### 4 結 語

GC 分析では物質によってはマトリクスの影響で正確な濃度が求められなくなるので，適宜クリーンアップなどの操作が必要である。また，たとえ同一ロットの農作物でも，農薬の付着のしかたが均一ではなく部分的に偏っている場合があるので収去，検査に際しては注意が必要である。

#### 5 文 献

1) Cabras P, et.al : J. Agric. Food Chem. 46, 3249-3251, 1998

Table 1-1 GC condition of HP5890/ECD

injection temp: 250C	detector temp: 300C	injection volume: 1UI
column: DB5(30mX0.32mmX0.25Um)	carrier gas: He	pressure(inlet): 6.0psi
oven temp: 50C(2min)--25C/min--125C(0min)--10C/min--285C(7min)--30C/min--300C(1.5min)		

Table 1-2 GC condition of HP6890/NPD

injection temp: 250C	detector temp: 280C	injection volume: 2UI
column: DB5(30mX0.32mmX0.25Um)	carrier gas: He	
oven temp: 60C(2min)--20C/min--180C(0min)--5C/min--280C(4min)		
pressure(inlet): 10.0psi(60C) constant flow(43cm/sec)	injection mode: pulsed spritless	
pulse press: 20psi (until 1.0min)	spritless purge time: 2min	
NPD-H2 flow: 3.0ml/min	NPD-air flow: 60.0ml/min	
adjust offset: 50-> Bead voltage=3.086	make up gas: He	make up flow(total): 5.0ml/min

Table 1-3 GC condition of HP6890/MSD

injection temp: 250C	MSD transfer line temp: 280C	injection volume: 1UI	
column: DB5(30mX0.25mmX0.25Um)	carrier gas: He		
oven temp: 60C(2min)--20C/min--180C(0min)--5C/min--280C(4min)			
pressure(inlet): 8.04psi(60C) constant flow(36cm/sec)	injection mode: spritless	EM voltage:	
solvent delay: 16min	spritless purge time: 2min		
SIM group name: start time:	(m/z , dwell)	(m/z , dwell)	(m/z , dwell)
captan 16	(149 , 100)	(264 , 100)	(266 , 100)
endosulfan1 18.2	(337 , 100)	(339 , 100)	(341 , 100)
prothiofos 19	(239 , 100)	(267 , 100)	(309 , 100)
kresoximM_endo2 19.8	(206 , 50)	(282 , 50)	(313 , 50)
	(337 , 50)	(339 , 50)	(341 , 50)
endosulfate 21	(387 , 100)	(42 , 100)	(424 , 100)

Table 1-4 Condition of GPC instrument

pump: simadzu LC-10AS	autosampler: simadzu SIL-10A	fraction clector: simadzu FRC-10A
UV detector: simadzu SPD-10AS	controler: simadzu SCL-10A	
column: envirogel(Waters)	mobile phase: ethyl acetate:cyclohexane=1:1	
flow rate: 4ml/min	pesticide fraction: 48ml-72ml (12min-18min)	

Table 2 Effect of dilution and purification

	Ug/g $\pm$ CV%						n=5
	captan	alpha-endosulfan	beta-endosulfan	endosulfan-sulfate	kresoxim-methyl	prothiofos	
acetone solution X1	0.13 $\pm$ 8.6%	0.23 $\pm$ 3.9%	0.17 $\pm$ 4.4%	0.040 $\pm$ 2.1%	0.081 $\pm$ 3.3%	0.006 $\pm$ 29%	
acetone solution +dilution(X10) (ECD)	0.18 $\pm$ 9.8%	0.24 $\pm$ 8.4%	0.14 $\pm$ 8.4%	0.036 $\pm$ 7.4%			
+Accubond Silica purification +dilution(X10) B13 (ECD)	0.10 $\pm$ 13%	0.19 $\pm$ 4.8%	0.13 $\pm$ 7.3%	0.032 $\pm$ 5.4%			

Table 3 Concentration of pesticides (Ug/g) of 2 strawberries (duplicated) from each box

	sample weight(g)	captan	kresoxim-methyl	prothiofos	alpha-endosulfan	beta-endosulfan	endosulfan-sulfate	endosulfan total
boxA-1	31.86	0.088	0.056	0.000	0.030	0.018	0.022	0.070
boxA-2	28.90	0.22	0.24	0.000	0.046	0.021	0.025	0.093
boxB-1	29.29	0.023	0.000	0.015	0.24	0.20	0.047	0.48
boxB-2	34.20	0.028	0.000	0.022	0.31	0.25	0.10	0.66

Table 4-1 ECD external standard

treatment	(Ug/g) mean $\pm$ CV%					
	captan	alpha-endosulfan	prothiofos	kresoxim-methyl	beta-endosulfan	endosulfan-sulfate
none	0.19 $\pm$ 9.9%	0.34 $\pm$ 4.4%	0.015 $\pm$ 25%	0.056 $\pm$ 6.8%	0.24 $\pm$ 1.2%	0.049 $\pm$ 2.5%
tap water wash	0.028 $\pm$ 11%	0.35 $\pm$ 4.5%	0.011 $\pm$ 21%	0.027 $\pm$ 6.5%	0.27 $\pm$ 3.3%	0.052 $\pm$ 3.4%
1%NaCl wash	0.037 $\pm$ 2.4%	0.365 $\pm$ 4.9%	0.012 $\pm$ 0.40%	0.032 $\pm$ 2.0%	0.26 $\pm$ 3.2%	0.050 $\pm$ 1.8%
heat 15min	0.012 $\pm$ 6.7%	0.37 $\pm$ 2.5%	0.025 $\pm$ 6.1%	0.15 $\pm$ 1.4%	0.31 $\pm$ 1.7%	0.063 $\pm$ 2.4%

Table 4-2 ECD syringe spike

treatment	(Ug/g) mean $\pm$ CV%					
	captan	alpha-endosulfan	prothiofos	kresoxim-methyl	beta-endosulfan	endosulfan-sulfate
none	0.069 $\pm$ 13%	0.34 $\pm$ 25%	0.006 $\pm$ 18%	0.040 $\pm$ 12%	0.22 $\pm$ 16%	0.039 $\pm$ 9.5%
tap water wash	0.008 $\pm$ 18%	0.29 $\pm$ 23%	0.004 $\pm$ 18%	0.018 $\pm$ 9.7%	0.21 $\pm$ 17%	0.038 $\pm$ 8.6%
1%NaCl wash	0.010 $\pm$ 9.7%	0.25 $\pm$ 23%	0.004 $\pm$ 6.6%	0.019 $\pm$ 4.5%	0.18 $\pm$ 16%	0.034 $\pm$ 7.4%
heat 15min	0.002 $\pm$ 9.6%	0.32 $\pm$ 7.1%	0.007 $\pm$ 3.2%	0.092 $\pm$ 2.6%	0.25 $\pm$ 5.3%	0.045 $\pm$ 3.2%



Table 4-3 NPD external standard

		(Ug/g) mean $\pm$ CV%				
treatment	captan	alpha- endosulfan	prothiofos	kresoxim- methyl	beta- endosulfan	endosulfan- sulfate
none	0.52 $\pm$ 9.4%		0.031 $\pm$ 5.3%	0.073 $\pm$ 2.0%		
tap water wash	0.19 $\pm$ 41%		0.027 $\pm$ 3.3%	0.046 $\pm$ 2.5%		
1%NaCl wash	0.21 $\pm$ 30%		0.026 $\pm$ 1.7%	0.050 $\pm$ 4.1%		
heat 15min	0.29 $\pm$ 34%		0.032 $\pm$ 6.2%	0.15 $\pm$ 4.7%		

Table 4-4 NPD syringe spike

		(Ug/g) mean $\pm$ CV%				
treatment	captan	alpha- endosulfan	prothiofos	kresoxim- methyl	beta- endosulfan	endosulfan- sulfate
none	0.42 $\pm$ 65%		0.014 $\pm$ 6.7%	0.041 $\pm$ 5.9%		
tap water wash	0.10 $\pm$ 56%		0.010 $\pm$ 6.2%	0.017 $\pm$ 8.2%		
1%NaCl wash	0.12 $\pm$ 17%		0.009 $\pm$ 11%	0.019 $\pm$ 4.8%		
heat 15min	0.18 $\pm$ 42%		0.013 $\pm$ 8.5%	0.10 $\pm$ 10%		

Table 4-5 MSD(1) external standard

		(Ug/g) mean $\pm$ CV%				
treatment	captan m/z=149	alpha- endosulfan m/z=337	prothiofos m/z=239	kresoxim- methyl m/z=206	beta- endosulfan m/z=337	endosulfan- sulfate m/z=386
none	0.15 $\pm$ 22%	0.30 $\pm$ 8.4%	0.02 $\pm$ 6.3%	0.06 $\pm$ 8.3%	0.23 $\pm$ 7.6%	0.05 $\pm$ 9.2%
tap water wash	0.021 $\pm$ 4.2%	0.35 $\pm$ 4.9%	0.020 $\pm$ 2.2%	0.031 $\pm$ 2.3%	0.27 $\pm$ 2.0%	0.059 $\pm$ 0.83%
1%NaCl wash	0.028 $\pm$ 5.1%	0.36 $\pm$ 3.4%	0.019 $\pm$ 0.14%	0.035 $\pm$ 6.4%	0.26 $\pm$ 3.4%	0.058 $\pm$ 5.2%
heat 15min	0.016 $\pm$ 11%	0.35 $\pm$ 2.9%	0.024 $\pm$ 3.8%	0.15 $\pm$ 2.1%	0.30 $\pm$ 2.6%	0.070 $\pm$ 2.3%

Table 4-6 MSD(1) syringe spike

		(Ug/g) mean $\pm$ CV%				
treatment	captan m/z=149	alpha- endosulfan m/z=337	prothiofos m/z=239	kresoxim- methyl m/z=206	beta- endosulfan m/z=337	endosulfan- sulfate m/z=386
none	0.053 $\pm$ 28%	0.24 $\pm$ 25%	0.011 $\pm$ 5.7%	0.036 $\pm$ 11%	0.17 $\pm$ 17%	0.038 $\pm$ 9.8%
tap water wash	0.004 $\pm$ 8.6%	0.26 $\pm$ 14%	0.008 $\pm$ 2.6%	0.014 $\pm$ 3.9%	0.19 $\pm$ 11%	0.040 $\pm$ 5.2%
1%NaCl wash	0.007 $\pm$ 6.1%	0.26 $\pm$ 21%	0.008 $\pm$ 3.4%	0.017 $\pm$ 12%	0.18 $\pm$ 14%	0.038 $\pm$ 9.5%
heat 15min	0.003 $\pm$ 37%	0.27 $\pm$ 15%	0.011 $\pm$ 3.0%	0.091 $\pm$ 5.1%	0.21 $\pm$ 6.6%	0.046 $\pm$ 4.5%

Table 4-7 MSD(2) external standard

treatment	(Ug/g) mean $\pm$ CV%					
	captan m/z=264	alpha- endosulfan m/z=339	prothiofos m/z=267	kresoxim- methyl m/z=282	beta- endosulfan m/z=339	endosulfan- sulfate m/z=421
none	0.17	0.30	0.024	0.062	0.23	0.054
	$\pm$ 17%	$\pm$ 7.9%	$\pm$ 8.2%	$\pm$ 3.9%	$\pm$ 7.4%	$\pm$ 9.5%
tap water	0.043	0.35	0.020	0.033	0.27	0.047
wash	$\pm$ 12%	$\pm$ 4.8%	$\pm$ 4.5%	$\pm$ 6.9%	$\pm$ 1.4%	$\pm$ 44%
	0.046	0.36	0.020	0.037	0.26	0.059
1%NaCl wash	$\pm$ 9.6%	$\pm$ 3.1%	$\pm$ 1.0%	$\pm$ 3.4%	$\pm$ 3.1%	$\pm$ 5.9%
heat 15min	0.048	0.35	0.025	0.15	0.30	0.071
	$\pm$ 58%	$\pm$ 2.4%	$\pm$ 1.9%	$\pm$ 2.1%	$\pm$ 2.8%	$\pm$ 1.8%

Table 4-8 MSD(2) syringe spike

treatment	(Ug/g) mean $\pm$ CV%					
	captan m/z=264	alpha- endosulfan m/z=339	prothiofos m/z=267	kresoxim- methyl m/z=282	beta- endosulfan m/z=339	endosulfan- sulfate m/z=421
none	0.056	0.23	0.011	0.036	0.17	0.039
	$\pm$ 21%	$\pm$ 24%	$\pm$ 9.4%	$\pm$ 2.7%	$\pm$ 16%	$\pm$ 10%
tap water	0.007	0.26	0.008	0.015	0.20	0.041
wash	$\pm$ 25%	$\pm$ 13%	$\pm$ 2.3%	$\pm$ 9.7%	$\pm$ 13%	$\pm$ 7.8%
	0.009	0.26	0.008	0.016	0.18	0.039
1%NaCl wash	$\pm$ 20%	$\pm$ 20%	$\pm$ 1.6%	$\pm$ 8.4%	$\pm$ 13%	$\pm$ 11%
heat 15min	0.003	0.27	0.011	0.089	0.22	0.046
	$\pm$ 58%	$\pm$ 12%	$\pm$ 3.1%	$\pm$ 1.4%	$\pm$ 5.0%	$\pm$ 4.1%

Table 4-9 MSD(3) external standard

treatment	(Ug/g) mean $\pm$ CV%					
	captan m/z=266	alpha- endosulfan m/z=341	prothiofos m/z=309	kresoxim- methyl m/z=313	beta- endosulfan m/z=341	endosulfan- sulfate m/z=423
none	0.18	0.30	0.024	0.060	0.23	0.053
	$\pm$ 17%	$\pm$ 7.6%	$\pm$ 8.2%	$\pm$ 9.1%	$\pm$ 6.9%	$\pm$ 9.7%
tap water	0.039	0.35	0.020	0.031	0.27	0.06
wash	$\pm$ 5.1%	$\pm$ 5.3%	$\pm$ 3.3%	$\pm$ 3.5%	$\pm$ 0.66%	$\pm$ 0.91%
	0.043	0.36	0.020	0.035	0.26	0.058
1%NaCl wash	$\pm$ 9.1%	$\pm$ 3.2%	$\pm$ 1.5%	$\pm$ 5.0%	$\pm$ 3.3%	$\pm$ 4.7%
heat 15min	0.000	0.35	0.025	0.15	0.30	0.071
	$\pm$	$\pm$ 3.5%	$\pm$ 1.7%	$\pm$ 2.1%	$\pm$ 2.4%	$\pm$ 2.0%

Table 4-10 MSD(3) syringe spike

treatment	(Ug/g) mean $\pm$ CV%					
	captan m/z=266	alpha- endosulfan m/z=341	prothiofos m/z=309	kresoxim- methyl m/z=313	beta- endosulfan m/z=341	endosulfan- sulfate m/z=423
none	0.055	0.23	0.011	0.036	0.17	0.038
	$\pm$ 18%	$\pm$ 23%	$\pm$ 8.9%	$\pm$ 12%	$\pm$ 12%	$\pm$ 10%
tap water	0.005	0.25	0.008	0.014	0.19	0.039
wash	$\pm$ 18%	$\pm$ 12%	$\pm$ 0.30%	$\pm$ 0.24%	$\pm$ 14%	$\pm$ 7.9%
	0.007	0.25	0.008	0.017	0.19	0.038
1%NaCl wash	$\pm$ 15%	$\pm$ 21%	$\pm$ 1.7%	$\pm$ 9.9%	$\pm$ 14%	$\pm$ 8.1%
heat 15min	0.000	0.27	0.011	0.089	0.21	0.046
	$\pm$	$\pm$ 13%	$\pm$ 4.4%	$\pm$ 4.0%	$\pm$ 3.0%	$\pm$ 4.2%

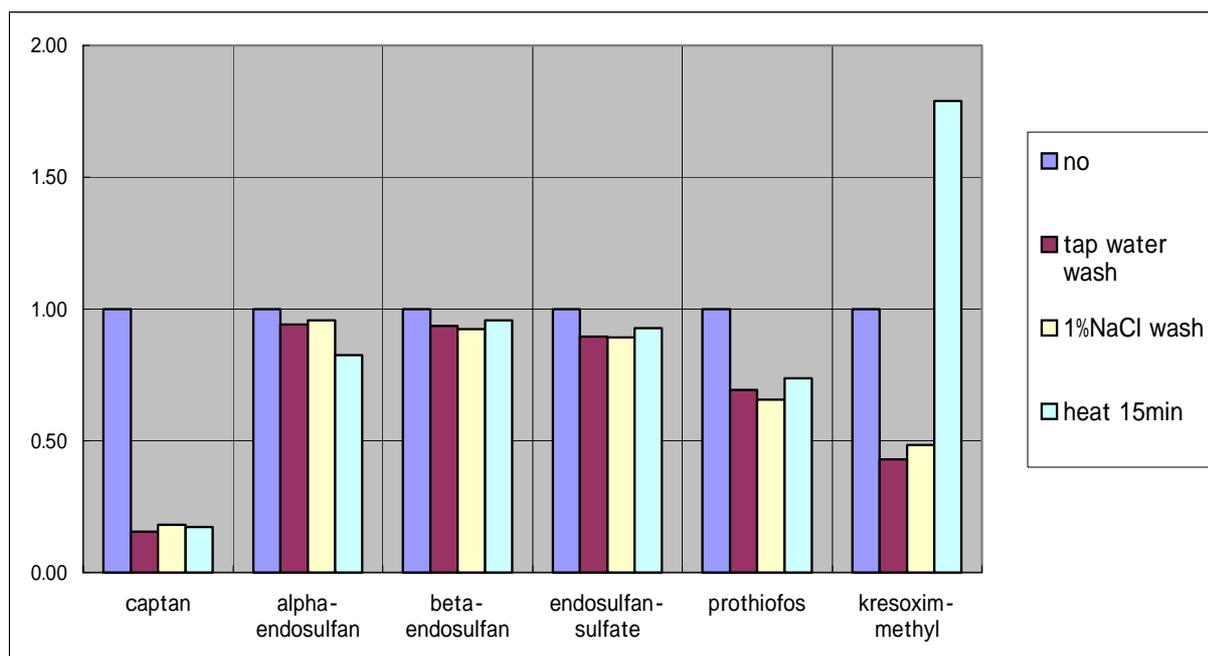


Fig. 1 Effect of each treatment measured by GC/MSD external standard (average of 3 ions) ratio of concentration(Ug/g(before treatment))

## Fate of Captan, Endosulfan, Prothiofos and Kresoxim-methyl in strawberry

Atsuko Abe, Hiroshi Aizawa, Tomoko Otani and Kozo Fujita

Captan, Endosulfan, Prothiofos and Kresoxim-methyl were detected from two boxes of strawberries which were in the same lot. Testing duplicated 2 pieces indicated that each box had been treated by different pesticides. So sample was taken evenly from 2 boxes and each strawberry was cut vertically into 4 pieces and put into 4 beakers. After treatment(1. washed with tap water by mixing and decantation for 3 times 2. washed with 1% NaCl solution by mixing and decantation for 3 times 3. for 15 minutes, and 4. no treatment) each sample was homogenized, weighed (triplicate) and extracted with acetonitrile. Crude extract was evaporated (KD), re-extracted with ethyl acetate, and purified with GPC (Gel Permeation Chromatography). To examine the effect of matrix, prepared solutions were analyzed three different detectors (ECD, NPD, MSD) and measured by two different methods (external standard and syringe spike). The pattern (ratio) of pesticide concentrations in strawberries after each treatment was similar in spite of differences of the GC detector or analytical methods, although concentration of each pesticide was different.