

原著論文

GC/MSによる農作物中残留農薬の一斉分析法の検討

芦塚由紀, 中川礼子

農作物中の残留農薬スクリーニング法として、アセトニトリル/水抽出及び固相抽出管精製によるGC/MSの一斉分析法を検討した。リン系、塩素系、カーバメート系、ピレスロイド系等の計97農薬について、オレンジ、キュウリ、玄米を用いた添加回収試験(n=5)をそれぞれ2段階の濃度で行った。その結果、72農薬で、残留農薬分析法の標準的目安である70%～120%の良好な回収率が得られ、スクリーニング法としての有用性が示された。また、本法を用いて、県内で購入した果実7検体、野菜15検体を調査した結果、果実ではブドウ1検体とイチゴ3検体から、野菜では、ナス、ピーマン、白菜の各1検体から農薬が検出された。検出された農薬は、アセタミプリド、ピリダベン、フェナリモル、フルバリネート、アセフェート、ジエトフェンカルブ、イプロジオン、フェンバレレートで、いずれも農薬の残留基準値以下の濃度であった。

[キーワード: 残留農薬, 固相抽出, 一斉分析, 農作物]

1 はじめに

輸入農作物の増加や使用農薬の変化に伴い、毎年、食品衛生法で定められる農薬残留基準値の設定作業が進められている。残留基準値は、137種類に分類された農産物のうち必要な農産物について農薬ごとに設定され、2003年4月現在230農薬が定められた。これら多種の農薬をそれぞれの個別分析法で行政検査することは困難であり、多数の農産物を迅速に検査するには、精度のよい多成分一斉分析法によるスクリーニングが必要である。1997年に、厚生省はGPC（ゲルパーミエーション）とカートリッジカラムによるクリーンアップ、GC/MSによる定量を用いた多成分一斉分析法を公定法として示し¹⁾、1999年に、公定法と同等の分析法を用いて検査を行うことを認める旨を通知した²⁾。さらに、2000年に国立医薬品食品衛生研究所及び地方衛生研究所等の分析機関により、110農薬について公定法に準じた一斉分析法の適用について検証され、報告された³⁾。

当所においてもこれまで、リン系、塩素系、窒素系農薬の約50種類について、操作が煩雑であるGPCクリーンアップを使用しない方法として、アセトニトリル/水抽出、固相抽出管による精製を用いた一斉分析法を検証し⁴⁾、検査を実施してきた。

今回は、新たにピレスロイド系農薬や水溶性のリン系農薬であるアセフェート、メタミドホスを加えた97種類の農薬について、2段階の濃度で添加回収試験を行い、これまで当所で用いてきた分析法が適用可能で

あるかを検証したので報告する。

2 実験方法

2・1 試薬等

農薬標準品は関東化学社製の農薬混合標準液21（47農薬55成分）及び農薬混合標準液22（50農薬57成分）を用いた（成分数は異性体も含めた数）。それぞれの混合溶液中の農薬名は表1に示す。アセトニトリル、酢酸エチルはキシダ化学（株）製の残留農薬・PCB試験用を、トルエン、アセトンは残留農薬・PCB試験用（和光純薬（株）製）を、無水硫酸ナトリウムは残留農薬・PCB試験用（関東化学（株）製）を、塩化ナトリウムは特級（和光純薬（株）製）を用いた。固相抽出管はスペルコ社製のENVI-Carb LC-NH₂ 6ml Tube（500mg/500mg）を、ろ紙はアドバンテック（株）製ガラス繊維ろ紙のGA-200を用いた。内標準物質は1000ng/mlのカルボフェノチオン溶液を用いた。

2・2 装置

2・2・1 ガスクロマトグラフ/質量分析計(EI)

ガスクロマトグラフはヒューレットパッカード社製6890シリーズ、質量分析計は同社製5973シリーズを使用した。カラム等の条件は以下の通りである。
カラム: J&W社製 DB-5, 0.25mm × 30m, 膜厚 0.25μm;
測定モード: SIM; カラム温度: 50℃ (1min) - 25℃ /min - 125℃ - 10℃ /min - 300℃ (6.5min); He 流量: 1.1ml/min; 注入口温度: 250℃; インターフェース

表1 各種農薬の保持時間及び測定イオン

(1) 農薬混合標準液 21

(2) 農薬混合標準液 22

	農薬名	保持時間 (分)	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)		農薬名	保持時間 (分)	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
1	Dichlorvos	6.50	109	185	56	Methamidophos	6.34	94	141
2	Butylate	8.37	146	156	57	EPTC	7.60	128	43
3	Isoprocarb	9.56	121	136	58	Acephate	8.42	136	94
4	Ethoprosfos	10.61	158	200	59	Fenobucarb	10.33	121	150
5	Bendiocarb	11.00	151	166	60	Chloroprotham	10.76	127	213
6	α -HCH	11.40	183	219	61	Cadusafos	11.19	159	—
7	β -HCH	11.97	219	181	62	Thiometon	11.49	88	125
8	Terbufos	12.14	231	—	63	Dimethipin	11.85	54	43
9	Tefluthrin	12.55	177	—	64	γ -HCH	12.08	219	181
10	δ -HCH	12.55	219	181	65	Diazinon	12.36	179	137
11	Ethiofencarb	12.90	107	168	66	Etrimpfos	12.67	292	181
12	Tolclofos-methyl	13.41	265	—	67	Pirimicarb	12.88	166	72
13	Primiphos-methyl	13.86	290	305	68	Benfuresate	13.05	163	256
14	Methiocarb	13.84	168	153	69	Parathion-methyl	13.33	283	109
15	Malathion	14.02	173	125	70	Carbaryl	13.44	144	115
16	Diethofencarb	14.09	124	—	71	Fenitrothion	13.85	277	247
17	Metolachlor	14.18	162	238	72	Esprocarb	13.92	222	—
18	Dimethylvinphos	14.23	295	—	73	Dichlofuanid	14.01	123	224
19	Isofenphos P=O	14.36	120	228	74	Thiobencarb	14.05	100	72
20	Chlorfenvinphos	15.04	269	267	75	Fenthion	14.21	278	125
21	Isophenphos	15.03	213	—	76	Chlorpyrifos	14.26	314	199
22	Quinalphos	15.09	146	156	77	Parathion	14.28	291	109
23	Triadimenol-1	15.12	112	—	78	Fosthiazate-1	14.58	195	97
24	Triadimenol-2	15.25	112	—	79	Fosthiazate-2	14.63	195	97
25	Quinomethionate	15.38	234	206	80	Pendimetharin	14.88	252	—
26	Paclobutrazol	15.49	236	—	81	PyrifenoX(Z)	14.96	262	—
27	Flutolanil	15.82	173	—	82	Captan	15.09	79	—
28	Pretilachlor	16.01	238	—	83	Phenthoate	15.10	274	—
29	p,p'-DDE	16.05	246	317	84	PyrifenoX(E)	15.46	262	—
30	Flusilazole	16.22	233	—	85	Prothiofos	15.93	309	—
31	Fensulfiothion	16.71	292	308	86	Tricyclazole	16.08	189	162
32	Propiconazole-1	17.41	259	—	87	Myclobutanil	16.18	179	150
33	Lenacil	17.43	153	—	88	Cyproconazole	16.48	222	139
34	Propiconazole-2	17.53	259	—	89	Chlorobenzilate	16.64	251	139
35	Thenylchlor	17.76	127	—	90	p,p'-DDD	16.84	235	165
36	Captanfol	17.89	79	—	91	Mepronil	17.04	269	119
37	Acetamiprid	18.40	152	126	92	Edifenphos	17.40	310	—
38	Dicofol	18.91	251	139	93	Tebuconazole	17.75	125	250
39	Phosalone	19.07	182	367	94	Iprodione	18.21	314	—
40	Cyhalothrin-1	19.19	181	197	95	EPN	18.43	157	169
41	Mefenacet	19.28	192	—	96	Tebuufenpyrad	18.61	333	—
42	Cyhalothrin-2	19.38	181	197	97	Pyriproxyfen	19.12	136	—
43	Fenarimol	19.59	139	—	98	Acrinathirin	19.54	181	—
44	Bitertanol -1,2	20.16	170	—	99	Pyracrofos	19.77	360	—
45	Pyridaben	20.26	147	—	100	Permethrin-1	20.11	183	—
46	Cypermethrin-1	21.04	181	—	101	Permethrin-2	20.23	183	—
47	Cypermethrin-2	21.08	181	—	102	Cyfluthrin-1	20.69	226	163
48	Cypermethrin-3	21.19	181	—	103	Cyfluthrin-2	20.77	226	163
49	Cypermethrin-4	21.38	181	—	104	Cyfluthrin-3	20.85	226	163
50	Flucythrinate-1	21.19	199	—	105	Cyfluthrin-4	20.88	226	163
51	Flucythrinate-2	21.38	199	—	106	Halifenprox	21.05	283	—
52	Pyrimidifen	21.71	184	—	107	Silafluofen	21.42	179	—
53	Fluvalinate-1	22.04	250	—	108	Fenvalerate-1	21.91	167	—
54	Fluvalinate-2	22.16	250	—	109	Fenvalerate-2	22.12	167	—
55	Deltamethrin	22.74	181	253	110	Difenoconazole-1	22.38	323	—
					111	Difenoconazole-2	22.46	323	—
					112	Imibenconazole	23.91	125	—

温度:280℃; 注入モード:スプリットレス; 注入量:1 μ l

2・3 分析操作

均一化した試料 20g (玄米の場合は 10g) に、アセトニトリル/水 (80:20) 100ml を加え、ホモジナイズした。その抽出液を吸引ろ過し、ろ液を分液ロートに入れ、リン酸緩衝液 (pH7.0) 2ml 及び塩化ナトリウム 15g を加えて 5 分間振とうした。静置後、試料 5g 相当のアセトニトリル層 20ml (玄米は 40ml) をナス型フラスコに分取し、残り 60ml は保存用とした。分取した抽出液を 35℃ で減圧濃縮し、残さを酢酸エチル 20ml に溶解した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、35℃ で減圧濃縮し、残さを穏やかな窒素気流下で濃縮乾固させ、アセトニトリル/トルエン (3:1) 2ml に溶解した。予め同液でコンディショニングした ENVI-Carb / LC-NH₂ に負荷し、さらに同液 6ml でナス型フラスコを洗いながら負荷し、12ml で溶出させた。溶出液をナス型フラスコに集め、減圧濃縮した後、窒素気流下で乾燥させた。残さに内標準としてカルボフェノチオン 1000ppm アセトン溶液 1ml を加えて、超音波で溶解した。これをバイアルに移し、試験液とし、GC/MS(SIM)により測定した。測定イオンは表 1 に示す通りである。

2・4 検量線用標準液の作製

農薬混合標準液 21 及び 22 の原液を、各農薬の濃度が 0.05-1.0 μ g/ml (アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは 0.25-5.0 μ g/ml) の範囲になるように希釈し、検量線用標準液を調製した。内標準物質としてカルボフェノチオンを 1 μ g/ml の濃度になるよう添加し

た。また、検量線用標準液は、試料中のマトリックス効果を排除するために、農薬が不検出の試料溶液を用いて作製した。

2・5 添加回収試験

添加回収試験の対象試料として果実はオレンジを、野菜はキュウリを、米は玄米を用いた。

均一化した試料 20g (玄米の場合は 10g) に、農薬混合標準液 21 及び 22 (計 97 種類の農薬) を、試料中濃度 0.2 μ g/g (アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは 1 μ g/g) と 0.05 μ g/g (アセタミプリド、アセフェート、メタミドホスは 0.25 μ g/g) の 2 段階の濃度で添加し、2・3 の方法を用いて各濃度 n=5 で回収試験を行った。

2・6 実試料の調査

県内で購入した果実 7 検体 (びわ 1 検体、いちご 4 検体、ぶどう 1 検体、パパイアメロン 1 検体)、野菜 15 検体 (白菜 4 検体、ナス 3 検体、キャベツ 2 検体、キュウリ 1 検体、大根 1 検体、ピーマン 1 検体、にんじん 1 検体、小松菜 1 検体、トマト 1 検体) について、2・3 の方法を用いて分析を行った。

3 結果及び考察

3・1 ピーク分離の確認及び検量線の作成

農薬混合標準液 21、農薬混合標準液 22 の 1 μ g/ml 溶液を作製し、それぞれ GC/MS で測定した結果、表 1 に示す保持時間で良好な分離が得られた (クロマトグラムは図 1、2 に示す)。GC/MS の測定プログラムは農薬混合標準

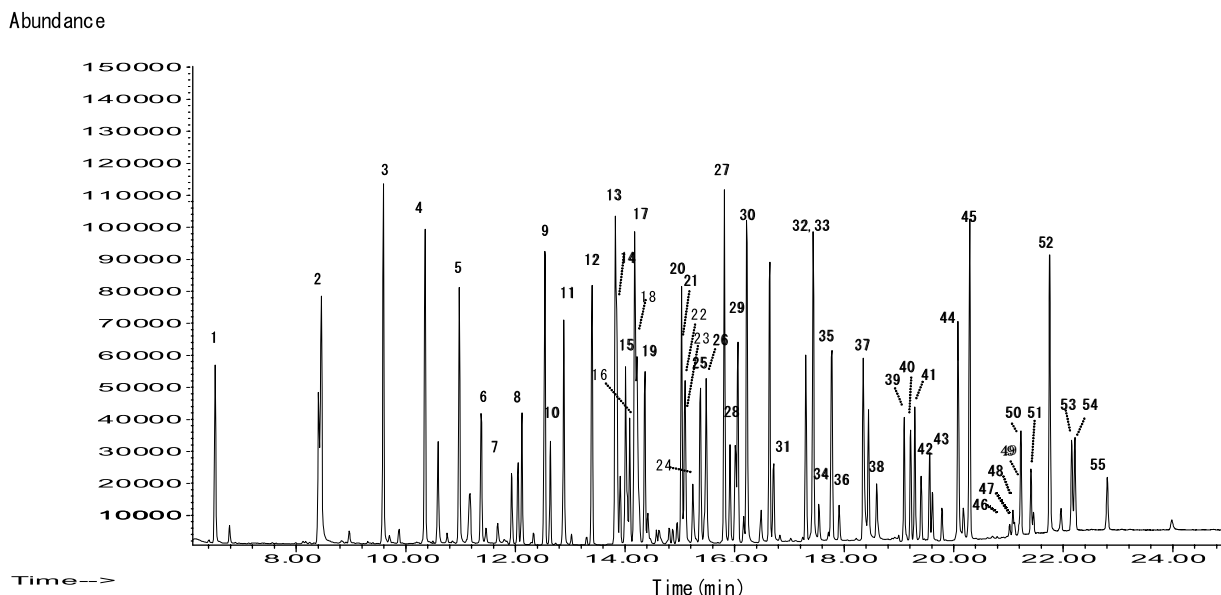


図1 農薬混合標準液21 (1ppm) のトータルイオンクロマトグラム

Abundance

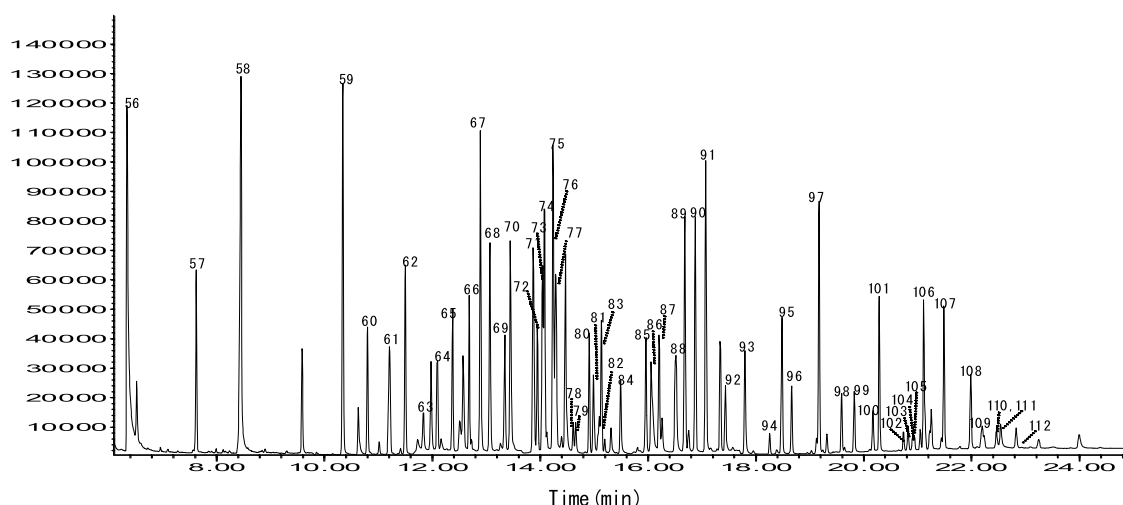


図2 農薬混合標準液22 (1ppm) のトータルイオンクロマトグラム

準液21 (47農薬55成分)と農薬混合標準液22 (50農薬57成分)の農薬に分けて作製し、1試料につき2つのプログラムで測定を行った。各農薬について検量線を0.05-1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度範囲で作成したところ、ジコホール以外は良好な直線性を示した。ジコホールはGC内部で分解しやすく、今回の条件では定量が困難であると考えられた。本法における各農薬のGC/MS試験溶液中の検出下限値は0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であり、農作物中では0.01 $\mu\text{g}/\text{g}$ となる。

3・2 添加回収試験の結果

各農薬の添加回収試験の結果を表2 (農薬混合標準液21の農薬)、表3 (農薬混合標準液22の農薬)に示す。また、農薬を分類別に分け、平均回収率 (キュウリ、オレンジ、玄米における0.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 添加回収時の平均値)をプロットしたものを図3に示す。

97種類の農薬中72種類の農薬で、オレンジ、キュウリ、玄米を用いたすべての添加回収試験で、回収率70%~120%以上、RSD (相対標準偏差)が10%以内の良好な結果が得られた。図3に示す通り、カーバメート系農薬、ピレスロイド系の農薬の回収が良好であった。キュウリのテブコナゾール、トリアジメノール、玄米のトリアジメノール、フェノブカルブの回収率については添加前の試料中に残留していたため、結果を採用しなかったが、他の試料を用いた添加回収試験では良好な回収率が得られた。全体を通して回収が悪かった農薬は、リン系農薬ではチオメトン、塩素系農薬ではカプタホール、キャプタン、カーバメート系農薬ではエチオフェンカルブ、その他の農薬ではキノメチ

オネートであった。エチオフェンカルブ、カプタホール、キャプタンは作物中の成分により分解されやすいこと、キノメチオネートは固相抽出管における低回収率が原因であると考えられる。回収率が120%を越えた農薬は、塩素系のジクロフルアニド、ピレスロイド系のシペルメトリン、その他のイミベンコナゾールであった。回収率が高めに出る原因として、試料溶液中のマトリックス成分によるGC/MSの感度変化等が考えられる。

リン系農薬の中で揮発性の高いジクロロボスや、水溶性の農薬であるメタミドホス ($\log\text{Pow}=-0.8$)とアセフェート ($\log\text{Pow}=-0.85$)の回収率は50%程度であったが、比較的安定していた。これらの農薬で設定されている残留基準値は最も低いもので0.05 $\mu\text{g}/\text{g}$ であり、本法の検出下限値は0.01 $\mu\text{g}/\text{g}$ であることから、回収率が50%であったとしても、必要な感度を得られ、スクリーニングとして使用することは可能と考えられる。スクリーニングによって農薬が検出され、残留基準値を超える可能性がある場合は、個別分析法によって確認試験を行う必要がある。回収率50%以上であるブチレート、フェンスルホチオン、シペルメトリン、クロルプロファム、トリシクラゾール、EPNについても、同様の理由からスクリーニング可能であると考えた。また、回収率が高い農薬 (シフルトリン、イミベンコナゾール)や、添加前の試料中に残留していたため結果を採用しなかったが他の添加回収試験では良好な回収率が得られた農薬 (トリアジメノールやフェノブカルブ、テブコナゾール)についても、スクリーニ

表 2 各農薬の添加回収試験結果 (1)

農 薬 名		分 類	キュウリ (n=5)				オ レ ン ジ (n=5)				玄 米 (n=5)			
			0.2-g/g添加		0.05-g/g添加		0.2-g/g添加		0.05-g/g添加		0.2-g/g添加		0.05-g/g添加	
			回 収 率	RSD	回 収 率	RSD	回 収 率	RSD	回 収 率	RSD	回 収 率	RSD	回 収 率	RSD
1	Dichlorvos	A	69.1	14.1	48.4	14.7	52.9	9.5	76.0	6.4	74.3	7.1	79.1	9.0
2	Butylate	E	66.9	15.6	49.8	10.2	50.7	14.4	72.8	13.1	74.0	8.1	78.2	6.3
3	Isoprocarb	C	91.8	5.9	102.7	5.1	86.1	4.2	97.1	3.0	79.2	7.1	97.7	4.6
4	Ethoprophos	A	92.6	5.7	100.7	4.5	82.8	3.6	94.4	2.3	80.5	6.6	97.9	3.0
5	Bendiocarb	C	94.3	6.1	104.9	3.7	77.3	4.2	99.0	2.6	75.9	8.0	88.3	7.2
6	α -HCH	B	90.4	6.2	95.0	4.6	85.5	4.4	93.4	2.5	78.5	7.7	94.7	4.5
7	β -HCH	B	105.0	3.9	107.7	5.1	89.6	2.1	97.9	7.3	80.7	8.4	96.1	3.3
8	Terbufos	A	70.2	7.6	42.1	17.1	70.3	14.4	90.8	2.9	76.3	7.7	77.3	4.8
9	Tefluthrin	D	93.4	5.8	101.0	4.0	86.9	3.5	93.6	1.4	78.8	6.7	98.0	3.2
10	δ -HCH	B	92.7	4.5	101.0	2.5	90.9	5.2	95.1	1.9	77.9	9.0	92.3	10.0
11	Ethiofencarb	C	4.7	30.0	7.5	48.1	12.7	111.9	59.1	24.1	21.4	38.3	5.9	3.3
12	Tolclofos-methyl	A	93.8	4.7	103.3	3.4	87.6	3.4	96.1	2.2	80.4	6.3	99.2	3.5
13	Primiphos-methyl	A	94.6	4.5	102.6	2.9	88.1	3.1	96.3	2.0	79.2	7.3	98.4	2.6
14	Methiocarb	C	92.0	4.9	95.6	4.8	93.8	3.9	103.1	3.4	77.6	7.1	87.9	8.9
15	Malathion	A	95.6	4.3	107.0	3.3	88.5	2.0	97.3	2.6	80.4	7.3	102.6	3.9
16	Diethofencarb	C	93.5	4.6	104.4	3.6	87.2	3.5	96.9	2.2	77.1	7.3	96.1	4.8
17	Metolachlor	E	93.5	4.9	105.7	2.9	86.3	3.2	97.3	1.9	79.4	7.6	98.8	3.0
18	Dimethylvinphos	A	94.9	4.5	104.5	4.0	89.8	3.5	98.7	2.7	81.1	6.8	97.6	4.0
19	Isofenphos P=O	A	97.6	6.0	111.2	3.0	88.7	3.9	101.2	2.0	80.9	7.2	99.0	7.7
20	Chlorfenvinphos	A	93.7	4.8	107.3	3.1	87.7	4.2	91.8	2.6	80.5	6.9	92.8	1.9
21	Isophenphos	A	93.9	4.0	104.2	2.3	86.9	3.7	96.3	2.7	80.1	7.5	100.1	3.3
22	Quinalphos	A	96.0	4.2	96.1	2.7	91.0	2.8	106.8	4.9	79.0	5.7	93.3	6.0
23	Triadimenol-1	E	91.9	4.9	113.2	4.2	87.0	3.6	103.0	4.7	—	—	—	—
24	Triadimenol-2	E	—	—	—	—	86.4	2.1	91.9	2.1	80.8	7.2	101.7	4.4
25	Quinomethionate	E	0.6	223.6	0.0	0.0	0.3	223.6	10.9	27.6	10.4	60.3	17.2	37.0
26	Paclobutrazol	E	92.4	4.8	101.1	4.1	88.1	3.0	96.4	3.0	76.7	6.9	101.0	3.5
27	Flutolanil	E	93.5	4.7	105.6	5.3	86.7	3.4	98.9	2.2	78.8	7.7	99.0	4.5
28	Pretilachlor	E	92.0	4.1	105.1	3.3	87.7	3.3	97.3	1.7	79.8	6.8	96.5	3.8
29	p,p'-DDE	B	94.5	4.2	103.1	3.1	87.2	2.5	95.4	2.5	74.9	7.6	93.0	4.9
30	Flusilazole	E	89.5	4.9	95.8	3.4	87.2	2.5	91.3	2.9	80.2	7.3	99.8	4.4
31	Fensulfothion	A	86.1	14.1	81.0	4.1	74.8	4.1	84.2	4.4	64.6	5.3	80.5	5.5
32	Propiconazole-1	E	91.3	5.2	100.6	3.4	85.5	2.9	101.6	3.2	80.7	7.1	99.0	3.0
33	Lenacil	E	88.5	4.6	94.7	3.4	89.4	3.8	101.6	2.7	79.0	7.1	101.3	4.5
34	Propiconazole-2	E	90.1	3.8	99.4	3.6	85.7	2.8	102.9	3.0	80.3	6.9	102.1	4.1
35	Thenylchlor	E	101.5	4.3	94.4	2.8	101.4	2.5	96.7	3.4	92.4	6.8	101.0	4.0
36	Captafol	B	16.9	36.9	*	*	*	*	*	*	56.4	25.6	*	*
37	Acetamiprid	E	93.2	5.5	100.7	5.9	92.7	2.6	106.	6.3	74.7	7.9	99.8	8.3
38	Dicofol	B	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
39	Phosalone	A	89.7	3.7	96.1	4.3	92.3	3.5	95.4	2.8	82.6	6.8	105.5	8.6
40	Cyhalothrin-1	D	86.1	4.4	94.7	2.5	86.1	2.1	106.0	3.2	80.6	6.7	99.1	6.9
41	Mefenacet	E	91.3	4.0	86.6	10.0	87.3	3.0	103.7	5.3	79.6	8.0	108.9	6.8
42	Cyhalothrin-2	D	89.5	4.6	89.4	3.9	89.2	1.9	101.5	3.5	84.1	7.4	108.3	5.8
43	Fenarimol	E	91.4	4.5	95.2	3.5	88.6	2.3	94.5	6.3	87.7	9.6	101.0	6.7
44	Bitertanol -1,2	E	91.3	4.7	96.3	3.7	91.9	2.6	96.9	3.1	78.7	7.0	98.6	8.7
45	Pyridaben	E	87.3	4.4	92.2	3.5	88.6	2.5	97.1	3.8	84.3	7.6	112.9	7.5
46	Cypermethrin-1	D	71.6	4.5	57.4	52.0	84.3	2.8	106.3	9.0	116.0	16.5	196.0	38.7
47	Cypermethrin-2	D	100.4	16.3	102.6	4.7	109.2	17.7	96.9	6.5	92.9	22.7	96.5	17.5
48	Cypermethrin-3	D	85.7	5.0	97.0	4.8	88.4	6.3	96.2	4.8	81.1	6.4	123.3	21.4
49	Cypermethrin-4	D	81.3	5.4	93.9	5.1	117.5	22.9	94.6	5.7	82.8	8.3	106.4	7.5
50	Flucythrinate-1	D	82.4	5.1	108.6	6.6	89.0	3.9	97.8	7.8	82.1	6.2	117.7	10.0
51	Flucythrinate-2	D	87.3	5.8	93.9	5.4	91.0	4.0	98.0	4.9	83.1	6.1	104.0	6.5
52	Pyrimidifen	E	29.6	42.7	26.2	25.8	51.3	14.0	59.9	23.6	58.1	9.5	86.2	14.3
53	Fluvalinate-1	D	91.8	4.8	92.3	4.5	89.6	4.4	97.0	6.2	80.6	6.7	100.0	9.5
54	Fluvalinate-2	D	82.8	6.5	97.6	4.7	91.5	5.6	97.5	5.1	71.6	5.5	96.6	8.2
55	Deltamethrin	D	84.6	6.6	98.7	5.6	91.2	5.6	97.5	7.1	73.8	8.2	81.0	7.8

A : リン系農薬 B : 塩素系農薬 C : カーバメート系農薬 D : ピレスロイド系農薬 E : その他

* : 試料中のマトリックスの影響でピークが検出できなかったもの

表3 各農薬の添加回収試験結果(2)

農薬名		分類	キュウリ (n=5)				オレンジ (n=5)				玄米 (n=5)			
			0.2-g/g添加		0.05-g/g添加		0.2-g/g添加		0.05-g/g添加		0.2-g/g添加		0.05-g/g添加	
			回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
56	Methamidophos	A	64.1	4.5	76.5	7.5	57.3	6.5	84.7	1.9	74.7	7.8	81.8	4.7
57	EPTC	E	63.1	17.6	39.4	10.8	41.0	21.4	69.7	10.2	83.6	6.9	69.2	6.4
58	Acephate	A	57.2	13.0	61.9	7.2	56.3	12.5	69.9	6.3	71.3	8.3	77.3	3.5
59	Fenobucarb	C	98.6	5.1	98.5	5.0	86.5	3.4	104.9	3.3	—	—	—	—
60	Chloroprotham	C	100.1	4.3	80.0	3.6	85.5	3.5	79.5	32.9	93.2	6.0	103.6	3.1
61	Cadusafos	A	98.7	5.4	103.0	4.6	82.5	4.3	102.6	3.5	92.7	6.1	101.8	4.5
62	Thiometon	A	5.2	37.2	*	*	22.1	115.9	*	*	61.8	14.6	14.9	34.2
63	Dimethipin	E	97.8	4.2	71.9	7.5	81.8	1.5	86.7	5.5	89.8	5.8	84.6	3.8
64	γ-HCH	B	101.9	6.1	100.2	7.8	83.7	3.8	100.2	3.6	93.8	6.9	105.7	4.8
65	Diazinon	A	98.3	4.9	89.9	6.5	85.4	3.3	95.5	5.0	91.1	7.0	103.8	4.1
66	Etrifphos	A	100.3	5.2	98.8	4.0	88.2	3.9	103.6	3.1	91.7	5.9	103.1	4.1
67	Pirimicarb	C	87.4	4.9	81.9	5.0	86.1	4.4	100.4	2.7	91.9	7.1	98.4	3.1
68	Benfuresate	A	100.8	6.0	98.7	3.6	87.5	3.6	102.4	3.2	94.4	6.9	103.2	2.1
69	Parathion-methyl	A	98.0	4.6	101.6	4.1	98.2	9.8	100.4	7.5	93.6	7.3	107.8	4.7
70	Carbaryl	C	97.1	6.5	96.8	3.2	98.4	4.2	110.0	4.0	89.2	6.7	81.7	8.1
71	Fenitrothion	A	116.4	4.7	103.1	4.3	109.0	6.1	103.2	4.8	103.7	6.6	104.2	4.1
72	Esprocarb	C	101.7	4.3	101.3	3.9	89.2	2.9	103.0	2.9	91.3	6.5	102.2	3.1
73	Dichlofuanid	B	*	*	37.1	4.2	198.5	10.8	98.4	4.9	82.1	44.2	86.5	38.8
74	Thiobencarb	C	102.6	4.6	101.0	4.1	92.3	3.9	104.0	3.5	95.4	6.4	105.1	3.5
75	Fenthion	A	63.2	10.2	25.0	27.0	68.6	23.1	96.6	4.2	88.0	7.3	77.0	7.3
76	Chlorpyrifos	A	101.0	4.5	101.3	4.5	90.8	2.9	102.6	3.8	92.6	6.4	101.8	3.7
77	Parathion	A	101.8	4.5	105.8	4.3	96.7	9.1	99.8	8.0	93.0	7.1	106.7	4.5
78	Fosthiazate-1	A	100.3	5.5	102.5	3.9	89.6	5.2	104.3	2.9	88.2	9.4	102.2	8.2
79	Fosthiazate-2	A	100.7	4.0	105.6	5.5	94.3	3.8	107.1	2.2	96.5	6.9	116.8	8.3
80	Pendimetharin	E	102.8	4.2	101.7	4.6	96.4	7.9	104.5	5.9	92.9	6.7	104.9	4.3
81	PyrifenoX(Z)	B	85.5	5.4	88.0	7.6	86.9	3.7	97.7	5.6	90.7	6.5	99.3	3.1
82	Captan	B	37.7	31.4	*	*	68.8	40.3	*	*	62.9	13.3	*	*
83	Phenthoate	A	97.4	4.9	101.1	3.3	111.8	4.6	102.8	3.2	96.7	6.1	101.3	3.7
84	PyrifenoX(E)	B	84.3	6.0	87.3	7.1	86.9	4.1	96.3	8.0	87.0	5.9	99.5	2.9
85	Prothiofos	A	101.1	4.1	100.7	3.5	89.6	3.4	101.1	2.2	89.4	6.9	101.6	3.7
86	Tricyclazole	E	91.4	7.5	94.3	3.7	74.9	15.9	90.1	7.5	94.0	9.0	108.4	5.7
87	Myclobutanil	E	98.7	3.6	99.7	2.9	88.5	3.1	100.3	2.5	95.3	6.7	103.1	3.0
88	Cyproconazole	E	98.5	4.6	97.0	6.5	89.5	3.2	101.5	2.6	93.9	6.9	103.3	3.2
89	Chlorobenzilate	B	100.9	4.1	101.6	3.6	91.1	3.6	104.7	2.6	93.1	7.2	99.7	4.0
90	p,p'-DDD	B	100.0	4.4	102.7	3.1	89.9	3.2	101.8	3.5	90.5	6.4	99.8	2.8
91	Mepronil	E	97.8	6.4	101.7	2.9	91.5	4.0	99.2	4.3	95.4	7.3	103.6	3.7
92	Edifenphos	A	100.9	4.2	99.6	3.0	92.0	5.7	102.9	3.4	92.8	5.2	101.5	5.0
93	Tebuconazole	E	—	—	—	—	86.0	3.5	111.1	6.1	93.3	6.7	104.3	2.8
94	Iprodione	E	98.9	4.2	101.1	3.4	88.2	4.5	102.9	2.2	89.4	6.6	95.9	6.0
95	EPN	A	107.0	5.8	107.2	4.3	100.7	17.5	95.6	10.8	97.7	7.2	104.6	3.5
96	Tebufenpyrad	E	100.2	3.9	100.8	2.9	89.9	3.9	100.9	3.3	92.8	6.0	100.0	2.5
97	Pyriproxyfen	E	96.8	4.6	100.6	3.6	91.3	3.7	103.0	2.9	92.9	6.5	102.7	3.5
98	Acrinathrin	D	103.9	5.5	96.6	4.0	86.4	4.3	104.7	2.8	85.6	6.2	87.2	7.8
99	Pyracrofos	A	101.4	4.8	100.0	3.6	92.0	5.5	102.9	2.7	93.9	6.0	100.5	2.6
100	Permethrin-1	D	100.4	4.4	93.8	4.5	89.1	4.1	100.2	2.6	98.4	9.6	97.1	8.4
101	Permethrin-2	D	101.4	4.4	102.8	3.3	89.9	4.0	101.7	2.4	89.8	6.5	98.4	2.8
102	Cyfluthrin-1	D	100.4	5.3	102.5	3.9	90.3	4.2	99.9	3.4	86.8	4.1	92.8	3.0
103	Cyfluthrin-2	D	99.0	4.1	97.2	5.6	93.2	4.7	100.4	4.1	91.7	4.0	80.3	10.0
104	Cyfluthrin-3	D	96.0	5.4	102.9	5.5	109.6	10.3	81.7	9.5	118.2	9.8	74.2	11.6
105	Cyfluthrin-4	D	101.4	7.0	103.5	5.6	92.5	4.0	98.2	8.7	87.4	16.4	92.1	8.9
106	Halfenprox	D	100.7	4.9	99.1	4.1	89.3	4.1	102.7	3.6	84.8	6.0	82.5	8.7
107	Silafluofen	E	101.7	5.3	100.1	3.5	87.2	4.2	103.7	2.6	84.4	8.0	93.9	3.5
108	Fenvalerate-1	D	98.4	5.1	97.4	3.2	93.3	4.7	101.1	2.5	90.9	4.1	92.7	4.7
109	Fenvalerate-2	D	115.0	8.5	86.3	3.9	104.9	3.3	85.7	7.0	97.2	6.9	103.8	3.9
110	Difenoconazole-1	E	97.7	8.9	90.5	5.0	108.9	5.5	104.3	4.2	96.8	5.6	103.1	3.4
111	Difenoconazole-2	E	96.8	5.7	97.7	3.4	100.8	5.2	104.5	3.9	95.8	4.2	99.5	2.1
112	Imibenconazole	E	95.0	10.0	62.1	3.5	104.7	7.1	124.0	14.4	98.5	4.2	105.0	3.5

A: リン系農薬 B: 塩素系農薬 C: カーバメート系農薬 D: ビレスロイド系農薬 E: その他

*: 試料中のマトリックスの影響でピークが検出できなかったもの

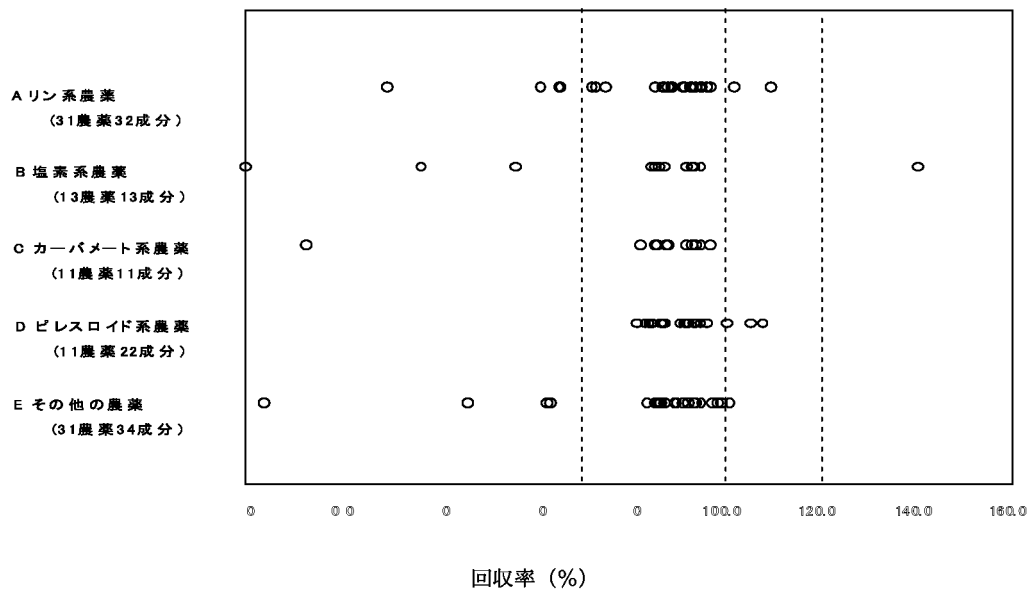


図3 農薬分類別の添加回収率 (0.2μg/g 添加)

ングとして利用できると考えられ、これらの農薬も含めると計86農薬のスクリーニングが可能であることになる。

3・3 実試料の検査結果

果実 7 検体、野菜 15 検体について、検査を実施した結果を表4に示す。果実ではブドウからアセフェートが、イチゴからアセタミプリド、ピリダベン、フェナリモル、フルバリネートが検出された。野菜では、ナスからジエトフェンカルブ、ピーマンからアセタミプリド、イプロジオン、白菜からフェンバレレートが検出された。いずれも農薬残留基準値以下であった。

4 まとめ

前報⁴⁾で報告したアセトニトリル/水抽出、固相抽出

管精製による一斉分析法を用いて、今回は、新たにピレスロイド系11農薬、有機リン系水溶性農薬の2農薬などを加えた計97農薬について、添加回収試験を行い、分析法の検証を行った。その結果、97農薬中72農薬において、平均回収率が70–120%、RSDが10%以内という良好な結果が得られ、精度のよい一斉分析が可能であることが示された。回収率が50%程度でも残留基準値以下の濃度を検出できる感度を得られる農薬や回収率が120%を越えた農薬についてもスクリーニングとして利用できると考えると、計86農薬について適用が可能である。また、前報⁴⁾において、今回検討を行っていない11農薬で良好な回収率(回収率70–120%、RSD10%以内)が得られている。これらの11農薬も含めると、一回の前処理で合計97農薬のスクリーニングが

表4 実試料の分析結果

	検体名	検出された農薬名	濃度 (・g/g)	残留基準値 (・g/g)
果実	イチゴ①	アセタミプリド	0.21	5.0
	イチゴ②	ピリダベン	0.04	2.0
	イチゴ③	フェナリモル	0.05	1.0
		フルバリネート	0.52	1.0
	ブドウ	アセフェート	0.22	5.0
野菜	ナス	ジエトフェンカルブ	0.02	5.0
	白菜	フェンバレレート	0.08	3.0
	ピーマン	アセタミプリド	0.03	5.0
		イプロジオン	0.41	10.0

* 他の15検体は、全ての農薬でND(検出下限値以下)であった。

可能であることになる。本法は8検体の前処理が約8時間で、解析まで含めて2日で可能であることから、迅速さにも優れており、また使用溶媒量も少ないという利点がある。回収が悪かった農薬、回収率のばらつきが大きかった農薬、試料中のマトリックスの影響を受けた農薬については、今後より詳細に検討していきたい。

文献

1) 厚生省生活衛生局食品化学課長通知：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，1997.

2) “食品・添加物等の規格基準の一部を改正する件”，平成11年10月1日，厚生省告示第216号，1999.

3) 根本 了，佐々木久美子，衛藤修一，斎藤 勲，酒井 洋，高橋哲夫，外海泰英，永山敏廣，堀 伸二郎，前川吉明，豊田正武：GC/MS (SIM) による農作物中110農薬の一斉分析法，食品衛生学雑誌，223-241，2000.

4) 中川礼子：アセトニトリル/水抽出-固相抽出管精製による残留農薬の簡易分析法，福岡県保健環境研究所年報第28号，83-88，2000.

Screening method for residual pesticides in crops by GC/MS

Yuki Ashizuka and Reiko Nakagawa

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences
39 Mukaizano, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

A simple method is described for the multi-residue determination of pesticides in crops. Residues are extracted from samples with acetonitrile/water, and treated with solid phase minicolumn cleanup. Using this method, a high speed and precision analysis can be achieved without GPC. Satisfactory recoveries from 70 to 120% were obtained for analysis of 74 pesticides. In the surveillance of fruits and vegetables, residues were detected from a grape, strawberries, an eggplant, a pimento and a Chinese cabbage.