

GC及びGC/MSによる食品中残留農薬の系統別分析法

田村 康宏*, 高野 伊知郎*, 小林 麻紀*, 富澤 早苗*,
立石 恭也*, 酒井 奈穂子*, 上條 恭子*, 井部 明広*

Classified Analysis of Residual Pesticides in Food by GC and GC/MS

Yasuhiro TAMURA*, Ichiro TAKANO*, Maki KOBAYASHI*, Sanae TOMIZAWA*,
Yukinari TATEISHI*, Naoko SAKAI*, Kyoko KAMIJO* and Akihiro IBE*

We investigated a classification method for pesticide residues in food. Residues were extracted from samples with acetone:n-hexane (2:3) and coextractives were removed with Envi-Carb/LC-NH₂ column cleanup. Analysis was performed by GC-FPD, GC-FTD, GC-ECD and GC/MS(SIM). The method was evaluated for 83 pesticides by fortifying pimento, spinach, mango, lemon and rice at the level of 0.1 µg/g of each pesticide. Recovery was more than 70% except for 5 pesticides(dichlorvos, dimethoate, disulfoton, oxadixyl, parathion-methyl). This method was useful for the routine analytical method of residual pesticides in food.

Keywords : 残留農薬 pesticide residue, 系統別分析 classified analysis, 食品 food, ガスクロマトグラフ GC, ガスクロマトグラフ/質量分析計 GC/MS

はじめに

平成15年5月に公布された食品衛生法等の一部を改正する法律¹⁾に基づき, 残留農薬基準のポジティブリスト制度が平成18年5月29日より施行される^{2, 3)}. この制度により検査対象農薬数が大幅に増加することから, 残留農薬検査において一斉分析法等迅速で簡易な分析法が求められている. 著者らは従来より保持指標を用いたデュアルカラム・内部標準法⁴⁾による一斉分析法を採用し, 農作物の残留実態調査を行ってきた⁵⁻⁷⁾. 今回著者らは, 検査対象農薬数の増大に対応するため, 従来の方法を改良し, 選択的検出器及び質量分析計(MS)を組み合わせた系統別分析法を開発し, より多くの農薬を効率的に分析する手法について検討したので報告する.

実験方法

1. 試料

市販のピーマン, ホウレンソウ, マンゴー, レモン及び玄米を用いた.

2. 試薬

各農薬標準原液は和光純薬工業(株), 林純薬工業(株)及び関東化学(株)製の残留農薬試験用農薬標準品83種類を各々アセトンに溶解して1,000 µg/mlの標準原液を調製した.

農薬標準混合溶液は各農薬標準原液を混合し, *n*-ヘキサンで1 µg/mlに調製した.

保持指標基準物質はHNU-Nordion社製M-Seriesを*n*-ヘキサンで100倍に希釈して用いた.

有機溶媒等は残留農薬試験用を用いた.

グラフアイトカーボン及びNH₂積層ミニカラムはスペルコ社製スペルクリンEnvi-Carb/LC-NH₂(充填剂量500 mg/500 mg)を用いた.

3. 検討対象農薬

検出例が報告されている農薬や諸外国での使用が疑われる農薬等GC及びGC/MSで測定可能な計83種類を選び, 検討した.

4. 装置

1) 溶媒濃縮システム 東京理化機器(株)製 N-1000型ロータリーエバポレーター, 同CA-1110型冷却水循環装置, 同DPE2100型溶媒回収装置, 同NVC-1100型真空制御装置, 同DIVAC2.2L型ダイアフラム型真空ポンプ, 同PS-1000型ウォーターバス及びHeto社製 CT-110型冷却トラップで構成されたもの

2) ガスクロマトグラフ (株)島津製作所製GC-17A(検出器: 炎光光度型検出器(FPD)及びアルカリ熱イオン化検出器(FTD)), Agilent社製 6890(検出器: 電子捕獲型検出器(ECD))

3) ガスクロマトグラフ-質量分析計 Agilent社製 6890/5973N

* 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

5. GC測定条件

1) GC-FPD カラム: DB-35 (J&W社製), 内径0.53 mm, 長さ30 m, 膜厚0.5 μm , カラム温度: 50°C (1min) - 20°C/min - 150°C - 6°C/min - 300°C (3min), 注入口温度: 250°C, 検出器温度: 280°C, 注入量: 2 μL

2) GC-FTD カラム: DB-5 (J&W社製), 内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25 μm , カラム温度: ①に同じ, 注入口温度: 250°C, 検出器温度: 300°C, 注入量: 1 μL

3) GC-ECD カラム: DB-XLB (J&W社製), 内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.1 μm , カラム温度: 80°C (1min) - 20°C/min - 140°C - 4°C/min - 200°C - 8°C/min - 300°C (5min), 注入口温度: 250°C, 検出器温度: 300°C, 注入量: 1 μL

6. GC/MS測定条件

カラム及びカラム温度: 5.3)に同じ, 注入口温度: 250°C, トランスファーライン温度: 290°C, イオン化エネルギー: 70 eV, 注入量: 1 μL

7. 分析方法

1) 試験溶液の調製 野菜, 果実類は約1 kgを細切し, 穀類, 豆類などは約1 kgを粉碎した後, その50 gを分析に供した. また, 穀類, 豆類など水分含量の少ない試料は水を50~100 mL加えて試料を膨潤させ, 2時間放置した. これにアセトン・*n*-ヘキサン (2:3) 混液250 mLを加え5分間ホモジナイズした後, 吸引ろ過し, ろ液を減圧濃縮した. 残さにジクロロメタン100 mL及び5%塩化ナトリウム溶液200 mLを加え5分間激しく振とうした後, ジクロロメタン層を分取し, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, 減圧濃縮した. なお, 試料が穀類及び豆類など油脂を多く含む場合は残さに*n*-ヘキサン25 mL及び*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル30 mLを加え10分間激しく振とうした後, アセトニトリル層を分取し, *n*-ヘキサン層に*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル30 mLを加え, 上記と同様の操作を2回繰り返した後, アセトニトリル層を合わせ減圧濃縮した. 残さを*n*-ヘキサンに溶解し, 全量を正確に5 mLとして抽出液とした. さらに, この抽出液0.5 mLをあらかじめトルエン・アセトニトリル (1:3) 混液10 mLでコンディショニングしておいたEnvi-Carb/LC-NH₂ミニカラムに負荷し, トルエン・アセトニトリル (1:3) 混液20 mLで溶出し, この溶出液を減圧濃縮後, 残さを*n*-ヘキサンで正確に0.5 mLとして試験溶液とした.

2) 定性

(1) 有機リン系農薬 FPD及びFTDを装着したGCを用い, 保持指標を用いたデュアルカラム・内部標準法⁴⁾で測定を行った. Table 1に有機リン系農薬29種の保持時間及びM-Seriesを基準物質とした保持指標を示した.

(2) 有機塩素系, ピレスロイド系及び含窒素系農薬 試験溶液を2倍に希釈し, ECD及びMSを装着したGCを用いて測

定した. MSは1つの農薬につき2つのモニターイオンを設定し, またECDに感受性のない一部の含窒素系農薬は定性精度を高めるためモニターイオンを3つに設定し測定した. またタイムプログラムにおける測定農薬のグルーピングは感度等を考慮して, 1グループの測定イオン数を4~12に設定した. Table 2にグルーピング, 保持時間及びモニターイオンを示した.

3) 農薬の確認 GCで農薬を検出した試料は, その抽出液をフロリジルミニカラム又はシリカゲルミニカラム等で再度精製を行い, GC/MSのスクリーンモードで測定し, 標準品とマススペクトルを比較して確認した.

4) 定量 3)で再精製を行った試験溶液を有機リン系農薬はFPD及びFTDで, 有機塩素系及びピレスロイド系農薬はECDで, また含窒素系農薬はFTDを用いてピーク面積による絶対検量線法で定量を行った. 異性体がある農薬は各異性体の面積を合算して行った. 定量限界値はいずれの農薬も0.01 ppmであり, また0.005 ppm以上でその農薬の残留が確認できた場合は痕跡値 (Trace) とした.

Table 1. Retention Time(RT) and Retention Index(RI) of Organophosphorous pesticides

Pesticide	FPD		FTD	
	RT(mim)	RI	RT(mim)	RI
Dichlorvos	8.37	977.5	8.05	800.0
Ethoprophos	13.99	1424.5	13.15	1206.6
Terbufos	16.03	1558.2	15.41	1348.3
Diazinon	16.28	1574.1	15.59	1359.3
Disulfoton	17.03	1632.2	15.96	1383.0
Etrimfos	17.13	1625.7	16.20	1393.9
Dimethoate	17.28	1639.5	14.64	1300.0
Cyanophos	17.55	1657.3	15.43	1349.4
Iprobenfos	17.65	1660.6	16.53	1413.7
Chlorpyrifos-methyl	18.84	1742.0	17.14	1455.6
Pirimiphos-methyl	19.34	1774.4	18.06	1512.4
Tolclofos-methyl	19.35	1771.3	17.48	1472.1
Parathion-methyl	19.49	1780.2	17.35	1496.1
Chlorpyrifos	20.06	1823.1	18.68	1550.5
Malathion	20.10	1821.4	18.54	1537.4
Fenitrothion	20.19	1831.4	18.17	1519.2
Fenthion	20.87	1874.5	18.94	1561.7
Quinalphos	22.22	1971.0	20.34	1564.8
Phenthoate	22.30	1977.5	20.29	1651.8
Prothiofos	22.96	2023.6	21.78	1745.3
Methidathion	23.56	2067.9	20.80	1684.3
Profenofos	23.58	2068.9	21.89	1749.7
Isoxathion	24.67	2148.8	22.66	1804.4
Ethion	25.11	2180.9	23.40	1854.7
Edifenphos	27.27	2364.1	24.59	1922.2
EPN	28.69	2487.0	26.30	2053.1
Phosmet	29.76	2573.0	26.33	2053.7
Phosalone	29.99	2600.9	27.37	2134.6
Azinphos-methyl	31.26	2703.0	27.68	2151.3

Table 2. Group in GC/MS(SIM), Retention time and Monitor

Pesticide	Group	RT(mim)	Monitor ion(m/z)		
Chlorpropham	1	9.53	127	213	154
Trifluralin	1	9.68	306	264	
α -HCH	1	10.57	183	181	
Simazine	1	11.35	201	186	
Dicloran	1	11.48	206	176	
β -HCH	2	11.90	183	181	
γ -HCH	2	13.63	183	181	
Vinclozolin	2	14.31	212	285	
δ -HCH	2	14.51	183	181	
Metalaxyl	2	14.89	206	249	220
Aldrin	3	15.51	263	293	
Esprocarb	3	15.59	222	265	91
Thiobencarb	3	16.12	100	257	
Triadimefon	3	16.70	208	181	
Tetraconazole	4	17.42	336	338	
Pendimethalin	4	18.08	252	281	
Procymidone	4	18.68	96	283	
Triadimenol-1	4	18.85	112	168	
Phthalide	4	18.89	243	272	
Triadimenol-2	4	19.16	112	168	
Paclobutrazole	5	19.62	236	125	
Pretilachlor	5	20.35	162	238	
Flutolanil	5	20.39	173	281	
Isoprothiolane	5	20.48	290	162	
Dieldrin	5 6	20.54	79	263	
Oxadiazone	5 6	20.56	175	258	
<i>p,p'</i> -DDE	6	20.70	246	318	
Buprofezin	6	20.79	172	105	
Kresoxim-methyl	7	21.03	116	206	
Endrin	7	21.34	263	81	
Flusilazole	7 8	21.46	233	206	
Myclobutanil	8	21.63	179	150	
Chlorfenapyr	9 8	21.82	59	408	
<i>o,p'</i> -DDT	9	22.02	235	237	
Oxadixyl	9	22.60	163	105	
<i>p,p'</i> -DDD	9	22.60	235	237	
Mepronil	9	22.89	119	269	91
Chlormitrofen	10	23.42	319	317	
Propiconazole-1	10	23.51	259	173	
<i>p,p'</i> -DDT	10	23.53	235	237	
Propiconazole-2	10	23.69	259	173	
Tebuconazole	11	24.19	125	250	127
Bifenthrin	11	24.82	181	166	
Bromopropylate	11	24.88	341	333	
Chlomethoxynil	11 12	24.96	266	268	
Fenpropathrin	12	25.15	181	265	
Tebufenpyrad	12	25.41	318	333	
Cyhalothrin-1	13	26.21	181	197	
Mefenacet	13	26.44	192	120	
Cyhalothrin-2	13	26.50	181	197	
Permethrin-1	14	27.50	183	163	
Permethrin-2	14	27.72	183	163	
Pyridaben	14	27.90	147	309	
Halfenprox	15	28.84	263	265	
Cypermethrin-1	15	28.86	181	165	
Cypermethrin-2	15	29.04	181	165	

Table 2. Continued

Pesticide	Group	RT(mim)	Monitor ion(m/z)	
Cypermethrin-3	15	29.08	181	165
Cypermethrin-4	15	29.18	181	165
Flucythrinate-1	15	29.23	199	157
Flucythrinate-2	15	29.48	199	157
Fenvalerate-1	16	30.19	225	181
Fluvalinate-1	16	30.26	250	252
Fluvalinate-2	16	30.36	250	252
Fenvalerate-2	16	30.52	225	181
Difenoconazole-1	16	30.90	323	265
Difenoconazole-2	16	30.98	323	265

結果及び考察

1. 抽出方法の検討

抽出方法は永山らの方法⁸⁾に従った。この方法は転溶時にジクロロメタンを使用している。ジクロロメタンは低極性から高極性の物質を容易に溶解するため、多くの農薬の抽出に適するが、排水規制があるため近年では酢酸エチル等が使用されている。酢酸エチルの使用は脱水時の無水硫酸ナトリウムの固化や液々分配時にエマルジョンを形成しやすく、また転溶時の抽出効率を向上させるため塩化ナトリウム濃度を高くする必要があり、これらの対応に熟練や時間を要する。そこで今回、操作性を考慮しジクロロメタンを用い、溶媒濃縮システムに-110℃の冷却トラップを装着した溶媒回収装置を使用することでジクロロメタンが流出しないよう注意を払った。また、本試験で0.5 mLを使用した残りの抽出液は、*N*-メチルカーバメイト系等の他の農薬の分析⁹⁾や農薬が検出された場合における再精製に使用した。

2. 測定条件の検討

従来より著者らは、有機リン系農薬及び含窒素系農薬はGC-FPD及びFTDでまた塩素系及びピレスロイド系農薬はGC-ECDでそれぞれ極性の異なる複数のカラムで測定を行い、さらに保持指標内部標準法を採用し精度の高い分析を行ってきた。しかし、含窒素系農薬の一部でGC-FTDでの感度が悪いものがあり、またGC-ECDは選択性に乏しく、試料によっては試料由来のピークとの判別が困難な場合があるなどの問題点があった。さらに測定対象農薬数を増やすと異なる測定条件を用いても、保持時間が他の農薬と重なってしまい測定が困難になる場合があった。GC/MSの選択イオン検出(SIM)モードでの測定は保持時間が重なっても、農薬の構造に特有なイオンの重複がなければ、分別できる利点がある¹⁰⁾。しかし、測定農薬数を多くするにつれ感度の低下やタイムプログラムが複雑になり、一度に測定できる農薬数には限りがある。どの検出器も一長一短があるため複数の検出器で測定し、各検出器の利点を活用した方法を検討した。有機リン系農薬はリンの選択性が極めて優れているGC-FPDを用いた方がGC/MSより定性が容易であることから、GC-FPDで測定した。なお、GC-FPDはネギ等において試料由来の成分により測定が困難な場合があること、また、異なった検出器の利用による定性精度の向上を図るため、GC-FTDを併用することとした。含窒素系農薬等他の

農薬は感度不足等の従来法における問題点をGC/MSを併用することにより補うことができることから、GC/MS(SIM)を併用することとした。なお、定量はGC/MSよりマトリックスの影響を受けにくい、GC-FPD、FTDなどの各農薬の特定元素に合わせた検出器を用いて行った¹⁰⁻¹²⁾。

3. 精製方法の検討

従来法における精製法^{4, 13)}は、含窒素系農薬ではシリカゲルミニカラムで、また有機塩素系及びピレスロイド系はフロリジルミニカラムを用いて精製を行ってきた。それぞれ別の精製法を行うことは効率が悪いいため、精製法の一本化を図った。厚生労働省より通知されたGC/MSによる一斉分析法¹⁴⁾で採用されているEnvi-Carb/LC-NH₂ミニカラムによる精製法を検討した。83農薬の混合標準溶液をこのカラムに負荷し、トルエン・アセトニトリル(1:3)混液20 mLで溶出したときの回収率を求めたところ、オキサジキシル、ジスルホトン及びジクロロボスを除いて70%以上の回収が得られ、ほとんどの農薬に適用できることがわかった。

4. 添加回収試験

各農薬標準溶液をピーマン、ハウレンソウ、マンゴー、レモン及び玄米に添加し、添加回収試験を行った。添加量は試料中濃度が0.1 µg/gとなるよう添加し、3回試行したところ回収率の平均は36.5~167.3%であった(Table 3)。2種類以上の試料で回収率が70%以下であった農薬はジクロロボ

ス、ジメトエート、ジスルホトン、オキサジキシル及びパラチオンメチルであった。これらの農薬の回収率が低い原因としてオキサジキシル及びジスルホトンはEnvi-Carb/LC-NH₂ミニカラムからの溶出率が低いこと、ジクロロボスは揮発性が高く濃縮操作時に揮散しやすいこと¹⁵⁾、ジメトエートは水溶性が高く、*n*-ヘキサンに難溶であること¹⁶⁾などの理由が考えられた。また、試料別に比較するとレモンは70%以下であった農薬数が他の試料と比較し、25農薬と多かった。試料のpHにより測定に影響を及ぼす農薬もあることから、その影響を確認するため、抽出時に炭酸ナトリウムによる中和操作を加え、添加回収試験を行ったが、回収率に大きな差は認められなかった。さらに、マトリックス効果による回収率の変動もあることから、レモンブランク溶液で調製した標準溶液を測定したところ、マトリックス効果によるピーク面積値の顕著な変動は認められなかった。レモンにおける低回収率の農薬についてはその原因が特定できず、今後検討する必要がある。玄米ではアルドリノ等一部の塩素系農薬の回収率が低かった。原因としてこれら農薬の*n*-ヘキサン・アセトニトリル分配時の回収率が低いことが報告されており¹⁷⁾、この操作時に損失してしまうためと考えられた。

本試験法でオキサジキシル等低回収率の農薬が検出された場合には、厚生労働省通知試験法¹⁴⁾等他の方法を用いて再試験を行い、定量値を算出する必要があると考える。

Table 3. Recoveries of 83 Pesticides Spiked in Sample

Pesticide	Recovery (CV) (%) (n=3)				
	Pimento	Spinach	Mango	Lemon	Rice
Aldrin	88.3(17.9)	90.7(5.7)	92.7(4.9)	76.0(4.2)	57.5(4.9)
Azinphos-methyl	162.7(14.7)	167.3(13.6)	127.3(11.5)	59.0(8.5)	127.5(7.8)
Bifenthrin	98.7(10.8)	105.7(7.6)	111.3(9.9)	89.5(10.6)	90.5(3.5)
Bromopropylate	100.9(13.9)	103.3(9.1)	110.7(11.2)	79.0(9.9)	101.0(4.2)
Buprofezin	95.3(10.1)	101.0(7.5)	96.7(6.7)	77.5(7.8)	104.5(9.1)
Chlomethoxylin	97.3(11.6)	105.0(12.3)	118.7(18.1)	54.5(6.4)	117.0(1.4)
Chlorfenapyr	102.7(14.2)	104.3(8.5)	106.0(9.5)	72.5(6.4)	99.0(2.4)
Chlornitrofen	92.3(14.3)	107.7(11.7)	110.7(13.6)	73.5(9.2)	107.0(2.8)
Chlorpropham	94.3(3.2)	103.7(8.3)	104.0(7.9)	80.5(6.4)	99.0(2.4)
Chlorpyrifos	98.3(9.3)	110.3(5.0)	98.7(7.0)	83.0(5.7)	1080(1.4)
Chlorpyrifos-methyl	93.3(3.6)	105.7(5.9)	91.3(7.0)	70.0(4.2)	107.5(3.7)
Cyanophos	95.3(4.2)	110.7(6.8)	95.0(6.6)	57.5(2.1)	104.0(5.7)
Cyhalothrin	128.7(12.2)	142.0(15.4)	143.7(11.4)	103.0(8.5)	127.0(12.7)
Cypermethrin	120.7(7.5)	112.7(8.4)	128.7(11.0)	91.0(12.7)	125.5(9.2)
Diazinon	98.3(7.8)	109.7(4.5)	97.0(6.2)	84.5(6.4)	101.0(5.7)
Dichlorvos	39.0(8.5)	69.7(6.1)	46.3(10.8)	45.5(2.1)	71.0(10.1)
Dicloran	86.7(13.9)	86.7(9.1)	89.7(9.3)	52.0(2.4)	97.0(11.6)
Dieldrin	93.0(9.6)	111.3(12.4)	100.0(6.9)	78.5(6.4)	86.5(12.0)
Difenoconazole	105.7(12.7)	120.7(8.3)	124.7(11.7)	62.0(8.5)	96.0(7.6)
Dimethoate	63.3(11.0)	70.7(3.5)	39.3(3.1)	20.5(4.9)	94.5(6.4)
Disulfoton	49.0(10.8)	105.7(3.5)	67.7(14.0)	64.5(10.6)	45.0(2.8)

Table.3 Continued

Pesticide	Recovery (CV) (%) (n=3)				
	Pimento	Spinach	Mango	Lemon	Rice
Edifenphos	115.3(7.5)	128.0(7.9)	105.0(6.6)	75.5(2.1)	99.0(5.7)
Endrin	93.3(15.3)	96.3(8.3)	96.3(8.1)	74.5(6.4)	104.0(15.5)
EPN	131.3(1.5)	134.3(6.7)	122.3(8.1)	110.0(4.2)	136.0(12.7)
Esprocarb	94.0(10.4)	101.7(7.0)	99.0(6.9)	80.5(7.8)	91.5(3.5)
Ethion	101.7(6.4)	115.7(4.5)	100.7(3.5)	85.0(5.7)	109.5(3.7)
Ethoprophos	92.7(2.5)	113.7(5.1)	96.7(6.0)	82.0(5.7)	106.0(4.2)
Etrimfos	98.3(11.2)	112.0(5.6)	97.7(6.5)	82.5(4.9)	107.5(3.7)
Fenitrothion	110.7(2.9)	149.3(5.1)	91.7(2.1)	74.5(3.5)	102.0(4.2)
Fenpropathrin	103.7(13.3)	111.3(8.4)	109.7(11.3)	81.5(9.2)	111.5(2.1)
Fenthion	89.3(9.5)	111.3(5.5)	94.7(3.1)	71.0(4.2)	105.5(12.8)
Fenvalerate	126.3(10.1)	83.3(4.3)	99.3(12.6)	85.5(12.4)	109.5(13.3)
Flucythrinate	104.3(8.5)	89.2(6.4)	91.2(10.3)	71.0(10.9)	99.2(8.5)
Flusilazole	93.7(7.2)	105.7(10.6)	95.7(7.8)	58.9(2.4)	91.5(6.4)
Flutolanil	96.3(11.2)	102.7(8.5)	98.7(7.8)	47.5(3.7)	85.0(12.7)
Fluvalinate	122.0(9.1)	83.3(8.1)	81.0(14.1)	86.0(12.7)	126.0(2.8)
Fthalide	86.7(8.6)	97.3(8.1)	95.3(8.1)	60.0(2.8)	100.5(2.1)
Halfenprox	112.7(12.0)	113.0(7.0)	131.0(13.0)	93.5(12.0)	105.0(2.8)
Iprobenfos	100.7(2.3)	111.7(6.1)	100.3(7.1)	85.0(5.7)	104.5(3.5)
Isoprothiolane	92.7(6.4)	101.0(8.0)	94.7(6.8)	62.5(4.9)	98.0(5.7)
Isoxathion	108.7(3.2)	128.3(9.8)	99.0(6.1)	78.5(2.1)	136.0(8.5)
Kresoxim-methyl	100.3(13.7)	108.0(9.5)	99.7(7.8)	70.5(7.8)	98.5(4.6)
Malathion	115.7(4.6)	115.7(3.1)	107.5(5.5)	75.5(2.1)	129.5(12.5)
Mefenacet	125.0(3.6)	118.0(13.5)	113.8(7.8)	60.0(2.4)	123.5(9.2)
Mepronil	94.7(7.4)	104.7(8.0)	104.7(9.5)	57.0(2.8)	97.5(6.4)
Metalaxyl	82.0(7.0)	92.0(8.5)	80.0(6.6)	49.0(2.8)	81.5(6.4)
Methidathion	118.0(8.9)	130.7(8.0)	112.0(3.5)	65.0(2.8)	123.5(2.1)
Myclobutanil	89.7(8.1)	98.0(9.5)	89.0(7.2)	43.0(4.2)	103.5(12.8)
<i>o,p'</i> -DDT	101.3(8.8)	97.7(9.5)	85.3(8.7)	79.5(9.2)	87.0(4.2)
Oxadiazone	96.3(10.1)	104.3(7.5)	97.7(5.8)	75.0(8.5)	78.0(12.7)
Oxadixyl	62.7(2.9)	67.7(4.6)	53.3(3.8)	36.5(2.7)	84.5(7.8)
<i>p,p'</i> -DDD	97.7(12.0)	101.0(7.8)	98.0(8.7)	72.5(8.7)	103.5(6.4)
<i>p,p'</i> -DDE	90.7(14.0)	90.0(7.0)	92.3(6.4)	75.0(7.1)	58.0(9.9)
<i>p,p'</i> -DDT	111.0(10.8)	105.7(10.3)	111.0(10.4)	81.5(10.6)	120.0(11.3)
Paclobutrazole	87.3(4.2)	100.0(11.2)	93.7(8.7)	55.0(1.4)	126.5(10.6)
Parathion-methyl	63.3(4.9)	72.0(4.4)	62.7(6.1)	46.5(1.7)	71.5(3.4)
Pendimethalin	93.7(12.7)	93.3(11.2)	95.0(10.4)	71.5(7.8)	92.5(3.6)
Permethrin	126.0(7.9)	110.7(5.5)	117.7(11.9)	86.0(9.9)	104.6(7.8)
Phenthoate	104.3(11.4)	115.7(10.5)	102.7(3.8)	78.0(7.1)	109.0(2.8)
Phosalone	112.3(9.5)	97.0(4.0)	108.7(5.0)	75.5(3.2)	114.5(4.9)
Phosmet	127.0(2.6)	109.7(5.1)	123.0(7.8)	56.9(7.1)	120.0(7.3)
Phthalide	86.7(8.6)	97.3(8.1)	95.3(8.1)	60.0(2.8)	100.5(2.1)
Pirimiphos-methyl	100.3(10.1)	114.3(5.0)	100.0(6.6)	83.0(4.2)	109.0(3.2)
Pretilachlor	109.2(12.2)	106.7(8.5)	108.7(8.4)	84.0(7.1)	99.0(8.4)
Procymidone	97.3(11.8)	101.0(6.6)	99.7(7.6)	70.2(4.9)	123.6(12.1)
Profenofos	110.0(12.7)	103.3(2.1)	93.2(2.3)	83.0(5.7)	103.0(5.7)
Propiconazole	94.0(9.5)	106.7(9.3)	111.3(12.4)	72.5(3.8)	102.0(4.2)
Prothiofos	103.7(8.9)	119.7(6.8)	105.9(5.2)	90.0(8.5)	123.7(5.7)
Pyridaben	108.3(13.6)	110.0(8.5)	106.7(9.3)	79.0(7.1)	103.5(3.8)
Quinalphos	102.7(6.4)	113.7(5.1)	99.7(7.0)	80.0(4.2)	118.5(13.6)
Simazine	116.3(5.9)	134.2(13.6)	123.3(13.2)	103.5(6.4)	118.5(13.6)
Tebuconazole	89.7(5.0)	116.3(11.6)	107.0(9.8)	72.0(3.4)	96.0(8.5)

Table.3 Continued

Pesticide	Recovery (CV) (%) (n=3)				
	Pimento	Spinach	Mango	Lemon	Rice
Tebufenpyrad	104.3(10.2)	109.0(8.5)	107.3(8.1)	81.5(9.2)	121.0(6.2)
Terbufos	88.3(12.0)	111.3(4.0)	93.7(3.5)	84.0(7.1)	100.5(10.6)
Tetraconazole	97.6(3.7)	100.0(10.5)	92.0(9.9)	49.5(4.5)	105.4(13.2)
Thiobencarb	95.3(12.7)	102.0(8.9)	100.0(7.8)	78.9(7.1)	94.0(2.4)
Tolclofos-methyl	94.3(9.7)	107.3(4.0)	96.0(6.6)	76.5(3.5)	105.0(2.8)
Triadimefon	92.3(11.2)	100.3(9.0)	94.3(7.4)	69.9(4.2)	90.0(2.8)
Triadimenol	93.3(10.1)	115.0(8.9)	100.0(6.2)	64.5(4.9)	90.5(13.7)
Trifluralin	83.3(12.7)	89.0(9.2)	85.7(7.6)	70.5(6.4)	81.5(3.5)
Vinclozolin	98.7(12.6)	102.7(7.6)	103.3(8.1)	73.2(7.8)	97.0(2.8)
α -HCH	100.7(12.4)	101.3(7.0)	91.3(5.7)	72.9(5.7)	112.0(2.6)
β -HCH	95.8(12.8)	98.3(8.0)	91.0(7.0)	70.8(4.9)	107.0(2.8)
γ -HCH	92.3(13.7)	95.7(6.7)	94.7(7.5)	58.5(4.7)	89.5(3.5)
δ -HCH	117.7(6.4)	110.3(13.5)	103.0(10.8)	70.4(4.2)	114.5(2.1)

ま と め

食品中に残留する有機リン系、有機塩素系農薬等83農薬の系統別分析法を作成した。試料からアセトン・*n*-ヘキサン(2:3)混液で抽出し、ジクロロメタン転溶及びEnvi-Carb/LC-NH₂ミニカラムによるクリーンアップを行い試験溶液を作製した。有機リン系農薬は、GC-FPD及びGC-FTDを用い、保持指標を利用したデュアルカラム・内部標準法により測定し、また、有機塩素系、ピレスロイド系及び含窒素系農薬はGC-ECD及びGC/MS(SIM)を用いて測定した。

本法による添加回収試験をピーマン等5作物において行ったところジクロロボス、ジメトエート、ジスルホトン、オキサジキシル及びパラチオンメチルを除いて概ね70%以上の回収が得られた。

本法は日常のルーチン検査業務に十分適用でき、業務の迅速化及び効率化に有用であると考えられる。

文 献

- 平成15年度法律第55号，平成15年5月30日。
- 平成17年度厚生労働省告示第497号，第498号及び第499号，平成17年11月29日。
- 平成17年度政令第345号，平成17年11月16日。
- 田村康宏，永山敏廣，小林麻紀他：食衛誌，**39**，225-232，1998。
- 田村康宏，高野伊知郎，小林麻紀他：東京健安研センター一年報，**56**，183-186，2005。
- 上條恭子，高野伊知郎，小林麻紀他：東京健安研センター一年報，**56**，193-198，2005。
- 富澤早苗，高野伊知郎，小林麻紀他：東京健安研センター一年報，**56**，199-204，2005。
- 永山敏廣，小林麻紀，塩田寛子他：食衛誌，**35**，652-660，1994。
- 永山敏廣，小林麻紀，塩田寛子他：食衛誌，**35**，470-478，1994。
- 佐藤寛，青柳陽子，高田千恵子他：東京衛研年報 **52**，92-96，2001。
- 近藤治美，天川映子，佐藤 寛他：食衛誌，**44**，161-167，2003。
- 菊川浩史：月刊フードケミカル，**22 (6)**，58-60，2006。
- 立石恭也，高野伊知郎，小林麻紀他：東京健安研センター一年報，**54**，126-131，2003。
- 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発第0124001号：食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について，平成17年1月24日。
- 日本薬学会：衛生試験法・注解2005，443-447，2005，金原出版株式会社，東京。
- 農薬残留分析法研究班：最新農薬の残留分析法，226-227，1995，中央法規出版株式会社，東京
- 農薬残留分析法研究班：最新農薬の残留分析法，691-694，1995，中央法規出版株式会社，東京