

原著

## GPC及びGC/MS-SIMを用いた農産物中残留農薬の迅速一斉分析(第3報)

小川正彦, 富森聡子, 林克弘, 橋爪清

農産物中の残留農薬の迅速一斉分析法として, 前報<sup>3)</sup>に引き続き, 脱水抽出及びGPCによるクリーンアップを行いGC/MS-SIMにより分析する方法を検討した。

- 1) 抽出溶媒の使用量を90mL, 無水硫酸ナトリウムの使用量を90g, 試料量を15gに減らした条件で分析が可能であった。169種類の農薬で抽出率が高かった。
- 2) GPCの分離カラムにShodex CLNpak EV-2000ACを使用し, GPC移動相にアセトン-シクロヘキサン(2:8)としたところ, 流速3.0mL/minで農薬と農産物中の共存成分との分離がよかった。172種類の農薬で回収率が高かった。
- 3) 以上の条件下での玄米及び野菜・果実4種類への添加回収実験で農薬170種類は実用上十分な回収率が得られた。
- 4) 検出された農薬を確認するため, 試験溶液の一定量についてフロリジルミニカートリッジカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップを行い, ECD-GC, FPD-GC, PDA-HPLC用の試験溶液とした。本法により146種類の農薬で分析可能であった。本手法とGPCの限定画分の再分取を併せ, 添加回収実験で良好な結果であった農薬に対応可能と考えられた。

このことから本法はジクロロメタンを用いない, 溶媒使用量の少ない農産物中165種残留農薬の迅速一斉分析法として有用と考える。

キーワード: GPC, GC/MS-SIM, 農産物中の残留農薬, 一斉分析

### はじめに

食品中の残留農薬については, 最近の健康志向の高まりを受け, 順次, 食品衛生法に残留基準が定められ, 現在, 約200種類が定められてきた<sup>1)</sup>。これらの農薬を, 告示法を用いて個々に分析することは実務上非常に困難であり, 告示法のスクリーニング分析として多種類の農薬を迅速に一斉分析できる方法が求められている。このため, 著者らは脱水抽出及びゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いた前処理を行いガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で測定する食品中の残留農薬一斉分析法を検討してきた<sup>2-4)</sup>。これらの分析法は食品成分との分離もよく, 有用ではあるが, GPCの移動相としてジクロロメタンかトルエンを用いており, ジクロロメタンは環境面で, トルエンは廃棄の関係で使用が制限される場合があった。これに対し, より制限の少ないアセトンを用いる方法も検討した<sup>5)</sup>。が, これは農薬, 対象食品ともに少なく, GLP(Good Laboratory practice: 食品衛生検査における信頼性を確保するための業務管理)<sup>6)</sup>としては不十分であった。そこで今回, 農薬185種類について脱水抽出から測定までを総合的に検討したところ, 若干の知見を得たので報告する。

### 材料と方法

#### 1. 試料

試料には, 市販の玄米, ほうれん草, たまねぎ, キャベツおよびオレンジの5農産物を用いた。

#### 2. 試薬

各農薬標準品: Table 1に示す農薬の標準品は, リーデル・デ・ヘーン社製, 和光純薬工業(株)製, 林純薬工業(株)製またはジーエルサイエンス(株)製の残留農薬試験用標準試薬または農薬標準品を用いた。なお, MCPA-チオエーテルは, 純度92.5%工業用普通品を用いた。

有機溶媒: アセトンおよび酢酸エチルは(株)ナカライテスク社製残留農薬試験用, n-ヘキサンは和光純薬工業(株)製残留農薬試験用, シクロヘキサンは和光純薬工業(株)製高速液体クロマトグラフ用を用いた。

その他の試薬等: クロロフィル油は和光純薬工業(株)製,  $\beta$ -カロチンは東京化成工業(株)製, 硫酸ナトリウムは(株)ナカライテスク社製残留農薬試験用を用いた。

農薬混合標準溶液A: Table 1に示すタイプAの農薬80種類の農薬標準品をそれぞれアセトンに溶解した。次に, これらを混合して, 各10.0  $\mu$ g/mLとなるようにアセトンで調製した。

Table 1. Detection Limits of 185 Pesticides by GC/MS-SIM

Pesticides	Retention time (min)	Monitor ion (m/z)	Detection limit ( $\mu\text{g/mL}$ )	Type <sup>*1</sup>	Pesticides	Retention time (min)	Monitor ion (m/z)	Detection limit ( $\mu\text{g/mL}$ )	Type
Aldicarb	4.13	115	0.01	A	Metribuzin	22.20	198	0.02	B
Desmedipham <sup>*3</sup>	5.32	119	0.1	C	Dimethenamid	22.20	154	0.05	C
Hexythiazox <sup>*3</sup>	6.03	82	0.1	B	Methiocarb sulfoxide	22.54	169	0.1	A
Dymron <sup>*3</sup>	9.17	146	0.02	B	Parathion-methyl	22.60	263	0.04	B
Cumyluron <sup>*3</sup>	9.21	146	0.2	C	Chlorpyrifos-methyl	22.65	286	0.02	A
Methamidophos	9.76	141	0.04	A	Carbaryl(NAC)	22.85	115	0.002	A
Daminozid	10.11	100	1.0	C	Tolclophos-methyl	22.88	265	0.005	A
Dichlorvos(DDVP)	10.17	185	0.005	A	Bensulide(SAP)	22.92	77	0.5	C
Trichlorphon(DEP)	10.17	185	0.05	B	Alachlor	23.21	146	0.1	B
Chlorsulfuron <sup>*3</sup>	10.83	140	0.3	B	Cinmethylin	23.51	105	0.005	B
Chlorfluazuron <sup>*3</sup>	11.14	141	0.01	A	Methiocarb sulfone	23.78	200	0.1	A
Diflubenzuron <sup>*3</sup>	11.14	141	0.005	B	Methiocarb <sup>*3</sup>	24.43	168	0.01	A
Azimsulfuron <sup>*3</sup>	11.31	154	1.0	C	Fenitrothion(MEP)	24.43	277	0.1	B
Tribenuron-methyl <sup>*2</sup>	11.53	154	0.2	C	Probenazole	24.63	130	0.2	B
Chlorimuron-ethyl <sup>*2</sup>	11.61	159	0.3	B	Esprocarb	24.69	222	0.005	A
EPTC	11.77	128	0.001	A	Pirimiphos-methyl	24.81	290	0.02	A
Propamocarb	12.25	143	0.05	A	Dichlofuanid	24.83	123	0.005	A
Butylate	12.78	146	0.002	B	Aldrin	24.93	263	0.01	B
Acephate	12.80	136	0.04	A	Thiobencarb	25.06	100	0.005	B
Hexaflumuron <sup>*3</sup>	12.89	141	0.3	C	Malathion	25.43	173	0.02	A
Metolcarb(MTMC)	13.21	108	0.02	B	Metolachlor	25.56	162	0.05	C
DADK	14.22	154	0.02	A	Dimethylvinphos	25.75	295	0.01	B
Isoprocarb(MIPC)	14.39	136	0.001	B	Fenthion(MPP)	25.76	278	0.01	A
DPMA	14.45	162	0.1	A	Dicofol	25.80	139	0.002	B
Fenobucarb(BPMC)	15.64	121	0.001	A	Chlorpyrifos	25.90	199	0.02	B
Propoxur(PHC) <sup>*3</sup>	15.71	110	0.01	B	Diethofencarb	25.91	225	0.01	A
Ethoprophos	16.13	158	0.005	A	Parathion	25.96	209	0.1	A
Chlorpropham(IPC)	16.48	213	0.01	A	Triadimefon	26.15	85	0.2	B
Methabenzthiazuron	16.53	164	0.02	B	Fthalide	26.47	243	0.04	B
Bendiocarb	16.95	126	0.005	B	Fosthiazate <sup>*2</sup>	26.90	195	0.05	A
DK	17.03	168	0.02	B	Cyprodinil	27.65	224	0.1	C
Pencycuron	17.07	180	0.01	A	Anilazine	28.08	239	1.0	C
Trifluralin	17.19	306	1.0	C	E-chlorfenrinphos				
Cadusafos	17.24	159	0.01	B	(E-CVP)	28.17	267	0.02	B
- B H C	17.48	183	0.005	A	Pendimethalin	28.19	252	0.05	A
Thiometon	17.81	88	0.002	A	Penconazole	28.21	159	0.2	C
Fluoroimide	18.07	259	0.2	B	Captan	28.32	79	0.02	A
Dimethoate	18.10	87	0.01	A	Z-pyriphenox	28.44	92	0.05	B
Ethoxyquin	18.37	202	0.01	A	Folpet	28.78	104	0.1	B
Dimethipin	18.54	118	0.02	A	Z-chlorfenrinphos				
- B H C	18.71	183	0.01	A	(Z-CVP)	28.92	267	0.02	B
Cyromazin	18.78	151	0.05	B	Quinalphos	29.01	146	0.01	A
- B H C	18.98	183	0.01	A	Isofenphos	29.02	120	0.02	A
Triflumizole					Triadimenol	29.10	112	0.05	A
metabolite	19.01	201	0.05	B	Phenthoate(PAP)	29.11	125	0.02	A
Terbufos	19.43	231	0.02	A	Chinomethionate	29.15	206	0.01	A
- B H C	20.19	219	0.02	A	Triflumizole	30.04	278	0.2	B
Diazinon	20.23	137	0.05	B	Methoprene	30.16	109	0.05	A
Chorothalonil(TPN)	20.52	266	0.05	B	Paclobutrazol	30.19	236	0.05	B
MCPA-thioethyl	20.68	125	0.1	B	E-pyriphenox	30.33	262	0.05	B
Tefluthrin	21.01	177	0.002	B	Vamidotion	30.42	87	0.02	A
Etrimfos	21.04	292	0.01	A	Trichlamide	30.69	148	0.01	A
DA	21.32	184	0.1	B	Tetrachlorvinphos	30.85	109	0.05	B
Formothion	21.43	93	0.1	B	Mepanipyrim				
Ethiofencarb	21.47	107	0.02	A	metabolite	31.05	199	0.5	B
Pirimicarb	21.58	166	0.001	B	Mepanipyrim	31.08	222	0.3	C
Benfuresate	21.89	163	0.002	A	Tricyclazole	31.50	189	0.05	A

Table 1. continued

Pesticides	Retention time (min)	Monitor ion (m/z)	Detection limit (µg/mL)	Type <sup>*1</sup>	Pesticides	Retention time (min)	Monitor ion (m/z)	Detection limit (µg/mL)	Type
Hexaconazole	31.72	83	0.2	C	Chlormethoxyfen	42.73	76	0.5	C
Butamifos	31.82	286	0.1	B	Iprodione	42.92	314	0.05	B
Dieldrin	32.19	277	0.05	B	E P N	43.29	157	0.02	A
Prothiofos	32.21	309	0.05	A	Bifenthrin	44.40	181	0.04	B
Flutolanil	32.35	173	0.002	A	Fenpropathrin	44.88	97	0.5	C
Profenofos	32.44	139	0.3	B	Tebufenpyrad	44.95	171	0.01	A
Uniconazole	32.53	234	0.3	C	Etoxazole	45.11	141	0.2	C
pp'-D D E	32.65	246	0.005	A	Iprodione metabolite	45.81	187	0.02	B
Fludioxonil	32.69	154	0.3	B	Furametypr	46.09	157	0.1	B
Pretilachlor	32.92	238	0.02	A	Phosalone	46.22	182	0.02	A
Difenzoquat-					Mefenacet	47.08	192	0.02	A
methylsulfat	33.14	234	0.1	B	Pyriproxyfen	47.26	136	0.05	B
Myclobutanil	33.38	179	0.05	B	Cyhalofop-butyl	47.85	229	0.3	B
Flusilazole	33.76	233	0.3	B	Amitraz	48.24	132	0.02	A
Endrin	33.78	263	0.05	A	Fenarimol	48.32	107	0.05	A
Cyproconazole	34.21	139	0.2	B	Cyhalothrin <sup>*2</sup>	48.34	181	0.05	A
Thiifluzamide	34.52	194	0.3	C	Pyraclufos	50.18	194	0.1	A
Kresoxim-methyl	34.59	116	0.1	C	Cycloxydim	50.36	178	1.0	C
Carpropamid	35.04	139	0.2	C	Acrinathrin	50.87	181	0.2	B
Chlorfenapyr	35.31	75	0.5	C	Bitertanol <sup>*2</sup>	51.39	170	0.02	A
Chlorobenzilate	35.33	139	0.005	B	Pyridaben	52.25	364	0.5	B
Fensulfothion	35.61	292	0.05	A	Permethrin <sup>*2</sup>	52.86	163	0.05	A
pp'-D D D	35.85	235	0.005	B	Prochloraz	53.06	180	1.0	C
op'-D D T	36.07	235	0.01	A	Etobenzanid	53.83	179	0.3	B
Z-pyriminobacmethyl	36.64	302	0.2	B	Cafenstrole	54.43	100	0.1	B
Mepronil	37.40	119	0.005	A	Cyfluthrin <sup>*2</sup>	55.84	163	0.1	A
Edifenphos(EDDP)	38.19	109	0.01	A	Cypermethrin <sup>*2</sup>	56.70	163	0.1	A
Lenacil	38.56	153	0.01	A	Halfenprox	56.73	185	0.1	B
pp'-D D T	38.91	235	0.05	A	Flucythrinate <sup>*2</sup>	57.87	157	0.05	A
Propiconazole <sup>*2</sup>	39.36	173	0.1	A	Etofenprox	57.94	163	0.01	B
Thenylchlor	39.99	288	0.05	B	Silafluofen	58.98	179	0.1	B
Tebuconazole	40.02	125	0.3	C	Pyrimidifen	60.27	184	0.1	B
Captafol	40.19	79	0.05	A	Fenvalerate <sup>*2</sup>	60.86	125	0.05	A
E-pyriminobacmethyl	40.28	302	0.2	B	Fluvalinate <sup>*2</sup>	62.68	250	0.1	A
Diflufenican	41.47	266	0.2	C	Pyrazoxyfen	63.34	105	0.05	A
Acetamiprid	42.45	126	1.0	B	Deltamethrin	64.28	181	0.05	A
Pyributicarb	42.63	165	0.5	B	Tralomethrin	64.28	181	0.1	B
Phosmet	42.72	160	1.0	B	Dimethomorph <sup>*3</sup>	65.72	301	1.0	C

\*1 Type are mix standard solutions of pesticides.

\*2 These are multi-parks from standard pesticides.

\*3 These are multi-parks of decomposite in GC.

農薬混合標準溶液 B : Table 1 に示すタイプ B の農薬 77 種類の農薬標準品をそれぞれアセトンに溶解した。次に、これらを混合して、各 10.0 µg/mL となるようにアセトンで調製した。

農薬混合標準溶液 C : Table 1 に示すタイプ C の農薬 28 種類の農薬標準品をそれぞれアセトンに溶解した。次に、これらを混合して、各 10.0 µg/mL となるようにアセトンで調製した。

農薬混合標準溶液 D , E , F : 農薬混合標準溶液 A , B , C をアセトンで 5 倍に希釈した ( 2.0 µg/mL 農薬混

合標準溶液 )

フロリジルミニカラム : ウォーターズ社製 Sep-Pak Plus florisil ( 充填量 : 900mg )

抽出溶媒 : アセトン , 酢酸エチルおよび n - ヘキサンを 2:9:9 ( V/V ) となるように調製した。

### 3 . 装置および測定条件

#### 1) GC / MS

ガスクロマトグラフ : (株)島津製作所製 GC-17A シリーズ

質量分析計 : (株)島津製作所製 QP-5000

キャピラリーカラム : J & W 社製 DB-5 0.32mm.i.d. x 30m ,

膜厚 0.25  $\mu$  m  
カラム槽温度：50 (2min)-10 /min-160 -2 /min-260 -10 /min-280 (5min)  
注入口温度：250  
インターフェース温度：250  
イオン化電圧：E I ( 7 0 e V )  
イオン加速電圧：TIC1.50kV,SIM2.00kV  
キャリアガス：H e ( 52kPa 定圧 )  
注入量：1  $\mu$  L(splitless)  
2) E C D - G C  
ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製 GC-14A シリーズ  
検出器：E C D ( N i <sup>63</sup> )  
キャピラリーカラム：J&W 社製 DB-1 0.32mmi.d.  $\times$  15m, 膜厚 1.5  $\mu$  m  
カラム槽温度 A：60 (2min)-10 /min-280 (10min)  
カラム槽温度 B：60 (2min)-20 /min-280 (20min)  
注入口温度：2 5 0  
検出器温度：3 0 0  
キャリアガス：H e ( 0.20kg/cm<sup>2</sup> 定圧 )  
メイクアップガス：N<sub>2</sub> ( 1.0kg/cm<sup>2</sup> 定圧 )  
3) F P D - G C  
ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製 GC-17A シリーズ  
検出器：F P D ( P フィルター-) 又は F P D ( S フィルター-)  
キャピラリーカラム：J&W 社製 DB-5 <sup>M5</sup> 0.53mmi.d.  $\times$  15m, 膜厚 1.5  $\mu$  m  
カラム槽温度：60 (2min)-15 /min-180 4 /min-230 -15 /min-280 (8min)  
注入口温度：2 5 0  
検出器温度：2 9 0  
キャリアガス：H e ( 30cm/min 定流速 )  
検出器水素圧：100kPa( P フィルター )  
60kPa( S フィルター )  
検出器空気圧：100kPa( P フィルター )  
60kPa( S フィルター )  
注入量：1  $\mu$  L(splitless)  
4) F T D - G C  
ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製 GC-17A シリーズ  
検出器：F T D  
キャピラリーカラム：J&W 社製 DB-5 <sup>M5</sup> 0.53mmi.d.  $\times$  15m, 膜厚 1.5  $\mu$  m  
カラム槽温度：60 (2min)-10 /min-280 (10min)  
注入口温度：2 5 0  
検出器温度：3 0 0  
キャリアガス：H e ( 30cm/min 定流速 )  
注入量：1  $\mu$  L(splitless)  
5) PDA-HPLC

高速液体クロマトグラフ：(株)島津製作所製 HPLC-10A シリーズ

検出器：P D A ( フォトダイオードアレイ )  
分析カラム：COSMOSIL 5C18-MS 4.6mmi.d.  $\times$  250mm  
移動相：アセトニトリル - 0.5% 酢酸 ( 65:35,v/v )  
カラム槽温度：40  
流量：1 mL/min  
注入量：20  $\mu$  L

#### 6) G P C

G P C 装置：(株)島津製作所製 LC-10A シリーズ  
カラム：昭和電工(株)製 Shodex EV-2000AC+EV-SAC  
移動相：アセトン/シクロヘキサン ( 2 : 8 )  
流量：3.0 mL/min  
カラム温度：室温

### 4 . 試験溶液の調整法

#### 1) 野菜, 果実

試料をフードプロセッサで粉砕後 15 g を秤取し, Scheme 1 に従い試験溶液を調製した.

#### 2) 玄米

粉砕( 粒径 420  $\mu$  m 以下 )した試料 15g をとり, Scheme 1 に従って, 水 10mL を加えて 2 時間放置した後, 1) と同様の操作を行い試験溶液とした.

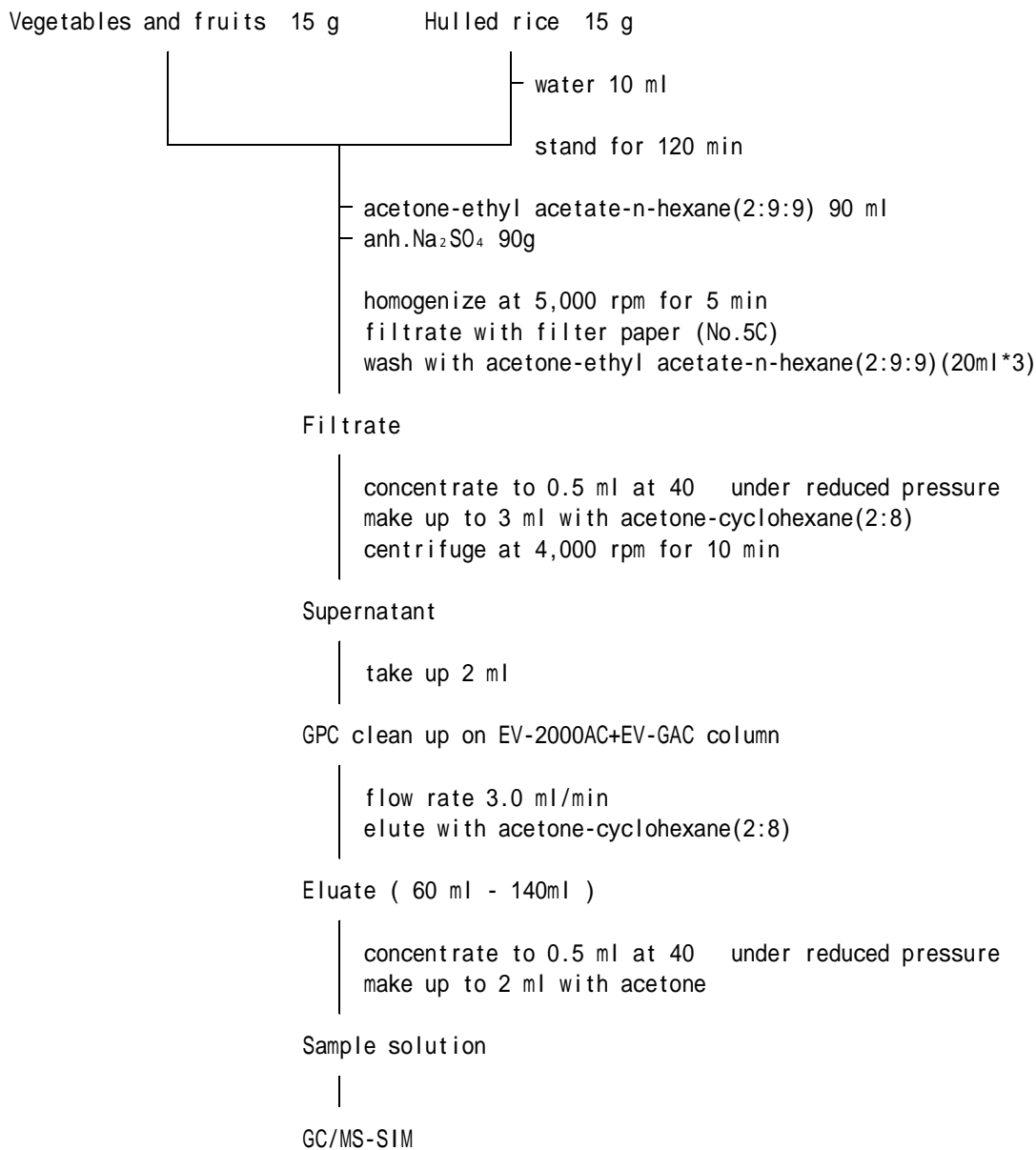
## 結果および考察

### 1 . G C / M S - S I M における農薬のモニターイオンと検出限界

既報<sup>3), 5)</sup>と同様の条件で, 既報<sup>7)</sup>で報告した農薬以外の農薬について, モニターイオンを決定した. このとき GC/MS-SIM で農薬混合標準溶液 D, E 及び F を測定し, モニターイオンで農薬相互及び主な試料からの妨害がないものを選択した. あわせて選択したモニターイオンで, 農薬混合標準溶液 C を, 適宜, アセトンで希釈し, S/N 比から検出限界を確認したところ, ダミドジット, アジムスルフロン及びトリフルラリン以外の農薬で, ほぼ実用上十分な感度が得られた. この結果を含め 1 8 5 農薬の標準リテンションタイムと検出限界を Table 1 に示す. あわせて新規農薬 13 種類を含む農薬 28 種類 ( Table I type C ) について, 直線性を検討した結果を Table 2 に示す. ほとんどの農薬で実用上十分な直線性が得られた.

### 2 . G P C 条件の検討

既報<sup>5)</sup>の結果から, 食品成分と農薬の分離には, 流速 2 ~ 4 mL/min, アセトン - シクロヘキサン混合比 1 : 9 ~ 3 : 7 の範囲で利用が可能であり, 流速が遅いほど, シクロヘキサンの比が大きいくほど, 一般的に分離がよくなる傾向が見られた. ただ, シクロヘキサン比は大きく



Scheme 1. Schematic diagram for determination of pesticides in agricultural products

なると、クロロフィルの分離が不十分となり連続した溶出が見られた。そこでまず、アセトン - シクロヘキサン混合比 1 : 9 から 3 : 7 のグラジエントを検討した。用いた G P C カラム Shodex EV-2000AC+EV-SAC には、伸縮性の少ないハードゲルとも呼ぶべき充填剤が用いられている。もし、再現性に優れるなら H P L C と同様のグラジエントが可能はずである。しかしながら、120 回までの繰返し測定を実施した結果、70 回までは良好な分離状態で使用可能であったが、110 回ではカラムのリテンションが大きく変動した。このことから混合比のグラジエントは有効な方法ではあるが、実用には不適と

判断した。そこで混合比を 2 : 8 に固定し流速を変化させて食品中の妨害成分であるクロロフィル及び  $\beta$ -カロチンの溶出挙動をみた。すなわち、クロロフィルオイル及び  $\beta$ -カロチンそれぞれ 0.005 及び 0.001 g を、アセトン - シクロヘキサン ( 2 : 8 ) に溶解後 G P C に負荷し、吸光度 ( 波長 :  $\lambda_{max}$  ) により溶出挙動を確認した。その結果を Table 3 に示す。流速 4.0mL/min 以上で分離が不十分となり連続した溶出が見られた。そこで、流速を 3.0mL/min とした。この条件で、溶出画分と回収率を検討した。すなわち農薬混合標準溶液 A , B 及び C それぞれ 1 mL をアセトン - シクロヘキサン ( 2 : 8 )

Table 2. Monitor ion of 28 Pesticides by GC/MS-SIM

Pesticides	Monitor ion (m/z)	Calibration area ( $\mu\text{g/mL}$ )	Correlation coefficient	Dominant fragment ion* <sup>1</sup> (m/z)				
				S/N-1	S/N-2	S/N-3	S/N-4	S/N-5
Desmedipham	119	0.1 - 5.0	0.993	119	91	120	64	63
Cumyluron	146	0.2 - 5.0	0.996	146	77	118	103	105
Daminozid	100	1.0 - 5.0	0.996	100	142	72	71	82
Azimsulfuron	154	1.0 - 5.0	0.987	154	155	126	125	95
Tribenuron-methyl	154	0.2 - 5.0	0.993	154	124	83	153	125
Hexaflumuron	141	0.5 - 5.0	0.990	141	157	113	139	114
Trifluralin	306	1.0 - 5.0	0.992* <sup>2</sup>	306	264	307	248	290
Dimethenamid	154	0.05- 5.0	0.996	154	230	203	155	232
Bensulide(SAP)	77	0.5 - 5.0	0.998	77	141	170	78	185
Metolachlor	162	0.05- 5.0	0.997	162	238	163	204	146
Cyprodinil	224	0.1 - 5.0	0.989	224	225	77	104	210
Anilazine	239	1.0 - 5.0	0.990	239	241	143	178	152
Penconazole	159	0.2 - 5.0	0.989	159	248	161	250	249
Mepanipyrim	222	0.5 - 5.0	0.966* <sup>2</sup>	222	223	77	91	207
Hexaconazole	83	0.2 - 5.0	0.974	83	82	214	216	175
Uniconazole	234	0.5 - 5.0	0.978	234	236	235	101	102
Thi fluzamide	194	0.5 - 5.0	0.978	194	166	125	195	106
Kresoxim-methyl	116	0.1 - 5.0	0.996	116	131	206	89	132
Carpropamid	139	0.2 - 5.0	0.995	139	103	141	144	97
Chlorfenapyr	75	1.0 - 5.0	0.999	75	247	137	249	102
Tebuconazole	125	0.5 - 5.0	0.981	125	83	250	127	163
Diflufenican	266	0.2 - 5.0	0.992	266	394	267	246	218
Chlormethoxyfen	76	3.0 - 5.0	0.988	76	79	266	109	268
Fenpropathrin	97	0.5 - 5.0	0.971	97	181	125	83	141
Etoazole	141	0.2 - 5.0	0.995	141	204	187	176	300
Cycloxydim	178	1.0 - 5.0	0.976	178	108	179	101	109
Prochloraz	180	2.0 - 5.0	0.952	180	310	308	268	181
Dimethomorph	301	2.0 - 5.0	0.982	301	165	303	302	387

\*1 Fragment ion on accordance with S/N ratio.

\*2 By correlation coefficient of exponential.

Table 3. Elution Patterns of Dominant Components of Agricultural Products by GPC using Aceton-cyclohexane(2:8) as a Mobile Phase

Component of agricultural product	Flow rate (mL/min)	Elution Pattern (%) <sup>*1</sup>																(mL)	
		40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115		120
Chlorophyll oil (649nm)	5.0		50	15	9	6	4	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	4.0		50	17	9	7	4	3	2	1	1	1	1	1	1	1	1		
	3.0		59	20	7	5	3	3	1	1	1								
	2.0		54	14	12	10	6	2	1	1									
-Carotene (467nm)	5.0		3	29	44	16	4	2	1	1									
	4.0		3	25	50	16	4	1	1										
	3.0		1	18	59	19	2	1											
	2.0		2	21	59	13	3	1	1										

\*1 % of 5 ml of each fraction in the case that total elution amount is 100 %.







Table 4. continued

Component of pesticides	Elution Pattern (%) <sup>*1</sup>														Recovery (mL) (%) <sup>*2</sup>									
	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105		110	115	120	125	130	135	140	145	150
Phosmet																					47	51	2	86.1
Methabenzthiazuron																					35	60	5	83.9
Dimethipin																					13	80	7	94.3

\*1 % of 5 ml of each fraction in the case that total elution amount is 100 %.

\*2 Recoveries of pesticides from the eluate from 60 ml to 140 ml under 3 times trials.

\*3 These is main park in multi-parks.

\*4 Recovery of Propamocarb, DPMA and Tricyclazole are 0.0%, one of Ethoxyquin is 15.7%, one of Cyromazin is 8.0%, one of Difenzoquat-methylsulfat is 32.9%

に転溶して、溶出液を 5 mL ごとに分取して溶出画分を、同様に農薬混合標準溶液 D, E 及び F 2 mL を転溶して、溶出液 60mL-140mL を分取して回収率を確認した。その結果を Table 4 に示す。プロパモカルブ, DPMP 等 9 農薬で回収率が 50 % 未満, アクリナトリン, EPTC, ペンシクロン及びエチオフェンカルブが 70 % 未満となったが、他の 172 農薬で良好な結果であった。これらの結果から、GPC 条件を移動相アセトン - シクロヘキサン (2 : 8), 流速 3.0mL/min, 溶出画分 60mL-140mL とした。

### 3. 抽出状況の確認

既報<sup>2), 3)</sup>の結果から、試料量 15 g から抽出溶媒にアセトン - 酢酸エチル - n-ヘキサン 2:9:9(V/V)90mL を用いて無水硫酸ナトリウム 90 g による脱水抽出を行うこととした。この条件で、脱水抽出法では最も厳しい条件となる水からの抽出を確認した。その結果を Table 5 に示す。ダミドジット, プロパモカルブ及びエトキシキンは抽出されず、チオメトン等 8 農薬で抽出率が 70 % 未満となったが、174 農薬で良好な結果であった。

### 4. 各農産物についての添加回収率

試料 15 g に、農薬混合標準溶液 D, E 又は F 1 mL を添加し、Scheme 1 に従って操作し、添加回収率を求めた (Table 6)。ジメテナミド, プロパモカルブ, DPMA, トリシクラゾール, アミトラズは、いずれの農産物においても回収されないが、主要モニタールイオンの保持時間が大きく変動し同定できなかった。ジフェンゾコートメチル硫酸塩は、処理及び測定中に分解が進行し測定できなかった。野菜成分の影響等で分解されることが知られているカプタホルなど 9 農薬が特定の野菜で回収率が低かった。これら以外の 170 農薬は、いずれの農産物においてもスクリーニング試験としては用いるのに十分な回収率が得られた。なお、FPD でたまねぎを測定した場合に見られるような妨害は、対象農薬 185 種類のクロマトグラム上には特に現れなかったものの、玄米で GC クロマト上 33 分付近に測定しない質量数で

極大ピークが出現するため、検出器 (MS) の過飽和現象には注意を要する。なお、検量線用農薬標準溶液は、対象農産物を同様に処理した試験溶液に農薬を加えたものを用いた。

### 5. 各種検出器による確認測定のための前処理方法の検討

GC/MS-SIM での測定では、前述のとおり妨害となるピークはほとんどなかったが、試験溶液をそのまま ECD, FTD, FPD 等の各種選択的検出器を用いて確認試験を実施すると、農産物によって妨害ピーク等が検出される場合がある。そのため、試験溶液について追加の精製を加えることが必要である。その手法としてフロリジルミニカラムを用いて精製する方法を検討した。すなわち農薬混合標準溶液 D, E 又は F 1 mL (試験溶液に該当) を n-ヘキサンに転溶して n-ヘキサン, エーテル - n-ヘキサン, アセトン - n-ヘキサンの各溶媒で溶出させた。その溶出画分と回収率を結果を Table 7 に示す。アセフェートなど極性の高い農薬などで、回収率が低いものがあつたが、146 農薬で 70 % 以上の良好な結果が得られた。これと GPC による目的農薬の画分のみでの再分取の手法を組み合わせると、標準添加回収試験で良好な結果を得られた農薬すべてに対応可能と考えられた。また、アセフェート等はシリカゲルミニカラムを使用することも可能であった。

### 6. 市販農産物への適用

本法を市販のかぼちゃ, さやえんどう, 大根, アスパラガス, さといも, トマト, はくさい, にんじん, いちご及びなつみかん等の野菜, 果実 12 検体及び米 1 検体の合計 13 検体に適用したところ、いちごからピデルタノールが、なつみかんからフェニトロチオンが検出されたが、いずれも残留農薬基準の 1/10 から 1/50 であった。

## まとめ

農産物中の残留農薬の迅速一斉分析法として、前報<sup>3)</sup>に引き続き、脱水抽出及び GPC によるクリーンアップ

Table 5. Effect of Extracting Organic Solvent(acetone-ethyl acetate-n-hexane(2:9:9))  
on Recoveries of 185 Pesticides

Pesticides	Recovery(%)* <sup>1</sup>	Pesticides	Recovery(%)
Aldicarb	83.9	Methiocarb sulfoxide	99.3
Desmedipham	103.5	Parathion-methyl	82.0
Hexythiazox	103.1	Chlorpyrifos-methyl	96.5
Dymron	88.8	Carbaryl(NAC)	100.7
Cumyluron	111.1	Tolclophos-methyl	93.1
Methamidophos	90.3	Bensulide(SAP)	101.5
Daminozid	0.0	Alachlor	91.7
Dichlorvos(DDVP)	69.0	Cinmethylin	91.2
Trichlorphon(DEP)	49.4	Methiocarb sulfone	98.4
Chlorsulfuron	98.9	Methiocarb	97.8
Chlorfluazuron	77.9	Fenitrothion(MEP)	80.6
Di flubenzuron	85.5	Probenazole	97.7
Azimsulfuron	75.3	Esprocarb	94.4
Tribenuron-methyl	103.1	Pirimiphos-methyl	95.4
Chlorimuron-ethyl	110.6	Dichlofluanid	102.3
EPTC	47.4	Aldrin	84.0
Propamocarb	0.0	Thiobencarb	92.5
Butylate	78.7	Malathion	107.8
Acephate	94.8	Metolachlor	106.5
Hexaflumuron	73.9	Dimethylvinphos	94.4
Metolcarb(MTMC)	93.5	Fenthion(MPP)	88.9
DADK	101.8	Dicofol	94.8
Isoprocarb(MIPC)	91.5	Chlorpyrifos	87.3
DPMA	77.2	Diethofencarb	106.7
Fenobucarb(BPMC)	95.9	Parathion	102.2
Propoxur(PHC)	94.2	Triadimefon	95.9
Ethoprophos	96.6	Fthalide	88.5
Chlorpropham(IPC)	96.4	Fosthiazate	98.6
Methabenzthiazuron	96.1	Cyprodinil	108.6
Bendiocarb	99.4	Anilazine	93.3
DK	94.2	E-chlorfenrinphos(E-CVP)	98.3
Pencycuron	85.4	Pendimethalin	90.3
Trifluralin	114.9	Penconazole	101.4
Cadusafos	92.2	Captan	95.1
- B H C	86.2	Z-pyri fenox	100.7
Thiometon	49.6	Folpet	91.1
Fluoroimide	57.4	Z-chlorfenrinphos(Z-CVP)	95.4
Dimethoate	97.7	Quinalphos	98.4
Ethoxyquin	0.0	Isofenphos	102.3
Dimethipin	96.0	Triadimenol	105.6
- B H C	92.9	Phenthoate(PAP)	94.4
Cyromazin	91.5	Chinomethionate	96.2
- B H C	89.4	Triflumizole	93.6
Triflumizole metabolite	90.5	Methoprene	93.3
Terbufos	86.1	Paclobutrazol	95.1
- B H C	94.4	E-pyri fenox	100.0
Diazinon	88.4	Vamidothion	92.5
Chorothalonil(TPN)	85.8	Trichlamide	98.2
MCPA-thioethyl	95.5	Tetrachlorvinphos	97.8
Tefluthrin	91.7	Mepanipyrim metabolite	99.1
Etrimfos	95.5	Mepanipyrim	114.3
DA	96.4	Tricyclazole	101.8
Formothion	95.8	Hexaconazole	92.4
Ethiofencarb	28.4	Butamifos	75.2
Pirimicarb	90.0	Dieldrin	79.9
Benfuresate	94.6	Prothiofos	93.2
Metribuzin	81.0	Flutolanil	98.3
Dimethenamid	102.9	Profenofos	99.3

Table 5. continued

Pesticides	Recovery(%)	Pesticides	Recovery(%)
Uniconazole	95.5	Fenpropathrin	126.4
pp' - D D E	93.1	Tebufenpyrad	97.8
Fludioxonil	92.5	Etoazole	102.3
Pretilachlor	102.5	Iprodione metabolite	99.2
Difenzoquat-methylsulfat	46.2	Furametpyr	97.6
Myclobutanil	98.8	Phosalone	104.1
Flusilazole	97.9	Mefenacet	103.3
Endrin	96.5	Pyriproxyfen	100.0
Cyproconazole	100.7	Cyhalofop-butyl	96.2
Thifluzamide	109.9	Amitraz	52.6
Kresoxim-methyl	114.4	Fenarimol	92.2
Carpropamid	103.2	Cyhalothrin	99.7
Chlorfenapyr	98.6	Pyraclufos	108.6
Chlorobenzilate	97.5	Cycloxydim	153.0
Fensulfothion	98.4	Acrinathrin	87.8
pp' - D D D	93.8	Bitertanol	95.6
op' - D D T	96.4	Pyridaben	98.9
Z-pyriminobacmethyl	97.8	Permethrin	97.6
Mepronil	96.5	Prochloraz	97.3
Edifenphos(EDDP)	98.3	Etobenzanid	100.6
Lenacil	95.4	Cafenstrole	101.0
pp' - D D T	96.0	Cyfluthrin	97.2
Propiconazole	98.1	Cypermethrin	117.2
Thenylchlor	95.0	Hal fenprox	94.2
Tebuconazole	97.0	Flucythrinate	103.7
Captafol	97.9	Etofenprox	99.6
E-pyriminobacmethyl	97.8	Silaf luofen	98.6
Diflufenican	106.2	Pyrimidifen	101.4
Acetamiprid	91.7	Fenvalerate	98.2
Pyributicarb	93.9	Fluvalinate	98.0
Phosmet	98.9	Pyrazoxyfen	97.8
Chlormethoxyfen	97.6	Deltamethrin	95.4
Iprodione	96.1	Tralomethrin	93.8
E P N	82.2	Dimethomorph	104.4
Bifenthrin	94.0		

\* Average of 3 times trials.

Table 6. Recoveries of 185 Pesticides Spiked into Agricultural Products under the Condition of Dehydration Extraction with Acetone-Ethyl acetate-n-Hexane(2:9:9) and GPC Clean up using Acetone-Cyclohexane(2:8) as a Mobile Phase

Pesticides	Hulled Rice		Orange		Cabbage		Spinach		Onion	
	Recovery (%) <sup>*1</sup>	sd (-)	Recovery (%)	sd (-)	Recovery (%)	sd (-)	Recovery (%)	sd (-)	Recovery (%)	sd (-)
Aldicarb	91.6	1.8	106.4	5.7	92.5	4.5	94.9	4.1	98.8	2.1
Desmedipham	95.1	3.2	93.3	4.1	97.8	5.9	97.3	3.4	94.9	5.6
Hexythiazox	104.8	8.4	105.1	3.2	94.7	2.8	89.2	2.3	98.0	6.1
Dymron	99.4	0.6	83.1	3.4	87.7	2.1	85.5	2.0	102.0	2.5
Cumyluron	96.1	2.8	95.3	2.6	99.8	2.4	100.4	2.7	97.5	1.9
Methamidophos	53.4	2.3	63.8	2.2	73.5	1.1	68.5	6.7	81.6	2.7
Daminozid	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	43.6	6.8
Dichlorvos(DDVP)	84.1	1.7	95.9	10.1	78.1	5.2	87.9	6.0	58.9	2.3
Trichlorphon(DEP)	77.7	6.3	102.0	3.4	70.4	6.9	51.3	8.0	87.1	7.0
Chlorsulfuron	90.3	3.8	93.7	9.7	94.1	4.4	96.8	2.4	91.6	3.2
Chlorfluazuron	100.5	7.6	88.8	5.2	99.6	2.3	96.5	5.2	97.2	3.6
Diflubenzuron	100.9	1.2	76.0	3.9	97.0	4.7	87.7	4.2	96.4	1.7
Azimsulfuron	92.9	4.9	77.4	6.0	95.1	2.0	89.3	2.7	101.6	2.4
Tribenuron-methyl	85.5	3.8	68.6	3.3	77.8	2.0	91.7	0.8	96.9	2.6
Chlorimuron-ethyl	99.6	1.3	83.1	6.1	96.1	4.2	93.3	1.5	96.9	3.8
EPTC	86.7	1.0	68.4	8.5	63.6	6.2	83.8	7.1	52.7	2.9
Propamocarb	0.0	-	4.8	0.7	0.0	-	0.0	-	0.0	-
Butylate	96.3	1.0	88.4	4.6	84.6	5.8	60.6	6.9	85.6	6.3
Acephate	71.4	1.6	87.2	9.3	85.7	1.9	86.8	5.8	92.2	2.9
Hexaflumuron	97.6	8.6	98.3	4.7	100.4	4.2	98.8	3.1	119.2	2.8
Metolcarb(MTMC)	98.3	1.0	106.2	4.8	93.5	4.7	92.6	1.0	98.7	1.2
DADK	92.3	1.2	107.7	4.4	93.5	2.4	95.0	4.1	97.6	3.8
Isoprocarb(MIPC)	99.4	0.7	94.5	4.9	91.9	4.4	91.2	1.5	98.6	1.6
DPMA	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	-
Fenobucarb(BPMC)	94.1	1.4	103.3	8.0	95.6	3.0	99.3	3.6	99.1	2.5
Propoxur(PHC)	99.8	0.7	77.1	9.8	93.9	4.3	95.1	1.2	98.8	1.5
Ethoprophos	94.4	1.5	92.1	6.5	91.3	2.5	99.7	3.5	98.6	2.3
Chlorpropham(IPC)	94.0	1.6	82.1	4.9	96.6	4.1	97.8	4.0	100.0	3.0
Methabenzthiazuron	98.3	1.0	100.4	3.1	91.3	2.3	90.1	3.1	97.8	2.7
Bendiocarb	100.3	0.8	99.3	5.2	94.7	4.1	96.6	1.5	99.4	2.0
DK	95.7	4.8	91.3	4.2	89.1	7.8	101.1	8.5	127.6	8.7
Pencycuron	92.9	2.1	0.0	-	80.9	7.0	43.8	31.7	0.0	-
Trifluralin	95.1	6.6	98.1	6.3	101.1	5.7	100.0	1.5	101.0	3.4
Cadusafos	98.3	0.5	85.1	4.5	90.6	3.8	88.4	3.5	97.1	1.9
- B H C	94.2	2.5	75.7	3.9	97.1	4.2	99.0	2.7	97.2	2.9
Thiometon	78.9	1.5	70.6	4.8	92.8	3.9	73.9	8.0	96.5	3.7
Fluoroimide	98.2	1.0	14.4	13.8	0.0	-	66.2	1.3	0.0	-
Dimethoate	93.3	1.5	110.7	5.5	93.1	1.8	96.2	5.2	98.1	2.7
Ethoxyquin	78.6	5.9	63.8	14.9	103.8	17.0	75.6	3.0	100.5	6.4
Dimethipin	93.9	1.1	108.7	4.8	96.6	3.0	96.4	3.4	99.6	1.5
- B H C	93.6	1.0	75.6	3.7	95.6	3.2	100.2	2.1	98.4	1.0
Cyromazin	89.4	12.0	78.5	12.0	19.4	3.2	0.0	-	0.0	-
- B H C	94.0	1.5	75.0	4.2	96.8	4.3	97.0	1.6	98.8	2.4
Triflumizole metabolite	97.4	1.8	92.2	5.4	94.3	1.9	90.8	4.2	92.9	3.5
Terbufos	91.0	1.0	73.8	2.9	97.1	3.1	96.5	3.8	97.8	2.4
- B H C	94.3	1.6	75.1	4.3	96.0	4.7	98.6	1.7	99.0	1.9
Diazinon	99.0	0.6	87.1	4.8	92.9	3.8	91.9	2.2	101.4	2.1
Chorothalonil(TPN)	103.9	0.7	81.5	7.0	63.8	7.2	93.9	1.5	115.8	14.8
MCPA-thioethyl	99.9	0.9	87.2	5.4	91.8	3.8	94.1	1.9	98.5	1.5
Tefluthrin	100.8	0.5	102.3	4.4	90.6	3.7	87.2	3.1	98.4	1.3
Etrimfos	93.4	1.7	73.5	3.0	95.7	1.7	100.1	2.5	97.8	3.1
DA	93.0	2.6	103.3	3.8	96.5	3.4	80.9	2.4	91.3	4.1
Formothion	99.6	0.9	104.0	5.8	92.2	2.8	98.2	2.1	99.6	1.8
Ethiofencarb	46.6	1.1	94.2	10.1	83.6	12.2	37.6	11.4	96.8	7.9

Table 6. continued

Pesticides	Hulled Rice		Orange		Cabbage		Spinach		Onion	
	Recovery (%) <sup>*1</sup>	sd (-)	Recovery (%)	sd (-)	Recovery (%)	sd (-)	Recovery (%)	sd (-)	Recovery (%)	sd (-)
Pirimicarb	100.8	1.6	104.4	5.1	90.7	3.5	86.0	2.6	99.1	1.4
Benfuresate	93.7	1.5	90.6	5.7	97.0	3.1	99.5	2.8	99.5	2.0
Metribuzin	97.2	2.9	81.8	5.5	91.8	3.8	95.5	2.4	94.4	2.1
Dimethenamid	99.9	2.7	96.4	2.7	100.4	1.8	101.4	1.7	105.0	6.3
Methiocarb sulfoxide	104.0	1.3	82.5	3.6	96.5	2.1	96.7	5.5	90.0	6.7
Parathion-methyl	99.2	1.0	82.7	4.4	99.1	6.9	101.7	3.3	98.7	2.1
Chlorpyrifos-methyl	93.3	1.8	77.0	3.0	92.9	1.6	99.1	2.5	97.1	2.1
Carbaryl(NAC)	94.5	1.4	106.1	7.9	95.3	4.2	97.9	2.8	98.4	1.5
Tolclophos-methyl	92.6	1.7	75.1	3.1	97.8	1.6	98.7	2.0	98.2	2.7
Bensulide(SAP)	96.1	5.5	93.2	5.5	97.3	5.4	97.1	3.1	98.4	2.4
Alachlor	98.9	1.2	88.5	4.8	95.1	2.7	86.0	2.3	94.5	2.8
Cinmethylin	101.0	1.4	91.0	5.0	93.7	3.3	94.6	1.4	99.3	1.2
Methiocarb sulfone	94.3	4.2	99.6	5.4	96.6	3.1	94.9	7.1	88.8	7.7
Methiocarb	93.5	1.6	92.0	8.0	92.8	2.5	99.2	3.2	98.8	2.0
Fenitrothion(MEP)	97.5	0.9	79.5	5.0	95.5	5.5	99.4	3.1	97.8	3.1
Probenazole	99.9	0.9	100.3	6.0	93.2	3.1	95.1	1.5	98.0	1.6
Esprocarb	94.9	1.2	82.4	3.3	96.8	1.7	92.3	5.9	98.3	1.6
Pirimiphos-methyl	92.2	1.8	72.9	2.8	94.8	2.1	99.8	2.9	98.0	2.2
Dichlofluanid	91.3	2.4	72.2	4.1	88.5	8.1	83.8	4.9	84.0	3.1
Aldrin	96.1	3.4	100.3	4.7	91.4	3.1	88.4	2.0	97.4	2.9
Thiobencarb	100.2	0.7	89.6	3.6	90.4	2.9	96.4	1.4	98.6	1.2
Malathion	93.4	1.6	79.0	4.2	94.8	3.8	99.2	2.0	98.6	1.6
Metolachlor	99.1	2.6	96.9	3.7	100.0	1.7	103.7	1.9	103.1	1.9
Dimethylvinphos	96.3	1.9	86.5	5.5	91.9	1.8	92.9	1.0	97.3	3.6
Fenthion(MPP)	87.9	1.7	75.0	3.1	93.7	2.0	97.3	2.4	98.0	1.5
Dicofol	94.2	3.9	86.8	4.8	92.3	3.4	87.8	1.7	98.1	1.5
Chlorpyrifos	96.9	4.5	94.8	4.9	91.5	3.0	86.9	3.4	99.8	3.0
Diethofencarb	101.3	7.0	91.3	5.3	98.4	2.6	97.5	2.9	100.1	2.4
Parathion	106.7	4.4	78.1	3.5	98.6	2.3	98.2	3.7	101.3	2.9
Triadimefon	95.3	1.1	90.7	3.6	94.3	2.5	94.4	1.5	97.7	0.9
Fthalide	96.7	1.9	82.3	5.2	94.1	2.1	92.9	1.6	94.5	3.6
Fosthiazate	92.5	0.7	106.7	6.5	97.1	4.3	96.3	3.1	99.0	1.5
Cyprodinil	91.8	6.6	93.7	5.0	100.8	3.2	101.1	1.1	102.3	1.4
Anilazine	87.7	14.8	99.0	2.6	0.0	-	0.0	-	167.4	9.1
E-chlorfenirphos(E-CVP)	99.4	0.8	83.4	3.7	93.0	2.4	93.2	1.9	98.3	2.8
Pendimethalin	95.9	2.2	75.5	4.0	98.4	1.4	99.9	3.7	104.0	6.7
Penconazole	98.8	1.9	99.7	2.6	96.5	3.6	100.1	1.8	98.0	1.6
Captan	96.7	3.7	62.1	6.2	86.6	3.4	97.4	1.5	102.7	3.9
Z-pyriphenox	98.1	0.8	91.6	4.9	94.5	1.3	99.0	4.8	89.5	1.7
Folpet	94.6	4.3	78.2	9.5	47.4	10.7	41.8	10.9	98.6	1.0
Z-chlorfenirphos(Z-CVP)	97.0	1.1	82.9	3.7	93.6	2.0	94.3	1.5	98.5	1.2
Quinalphos	94.2	1.3	83.7	4.7	94.2	1.9	99.1	3.8	98.7	1.6
Isofenphos	93.8	1.3	73.4	2.2	95.9	3.0	99.1	2.3	99.8	2.1
Triadimenol	94.3	1.0	93.7	7.1	96.4	2.7	97.6	3.1	99.2	2.2
Phenthoate(PAP)	93.9	1.6	83.6	4.0	95.9	3.6	94.9	5.5	97.3	2.4
Chinomethionate	94.3	1.6	80.4	5.7	95.3	3.5	99.0	2.2	98.4	2.1
Triflumizole	99.5	2.2	90.3	6.5	86.4	5.5	96.8	8.6	98.2	1.5
Methoprene	75.1	1.9	73.9	3.6	97.1	3.9	91.3	5.3	98.0	2.7
Paclobutrazol	97.0	1.6	86.1	4.5	97.0	2.0	98.8	3.7	95.1	3.3
E-pyriphenox	98.8	1.9	86.5	5.9	94.2	1.7	99.7	1.6	96.7	2.4
Vamidothion	111.0	3.9	99.9	12.6	82.3	3.0	0.0	-	98.6	2.8
Trichlamide	96.2	1.4	73.0	3.3	101.9	8.0	97.6	2.7	99.9	2.8
Tetrachlorvinphos	97.6	1.3	83.6	4.2	93.5	2.9	94.9	1.5	99.1	1.9
Mepanipyrim metabolite	0.0	-	91.8	3.2	93.5	3.4	93.7	2.7	97.4	5.5
Mepanipyrim	90.7	4.7	91.8	6.5	100.9	2.3	94.1	6.1	100.1	1.2
Tricyclazole	0.0	-	0.0	-	16.2	0.8	0.0	-	2.9	0.4

を行い、GC/MS-SIMにより分析する方法を検討した。

1. 抽出溶媒の使用量を 90mL、無水硫酸ナトリウムの使用量を 90 g、試料量を 15 g に減らした条件で、分析が可能であった。169 種類の農薬で抽出率が高かった。

2. GPC の分離カラムに Shodex CLNpakEV-2000AC を使用し、GPC 移動相にアセトン-シクロヘキサン(2:8)したところ、流速 3.0mL/min で農薬と農産物中の共存成分との分離がよかった。172 種類の農薬で回収率が高かった。

3. 以上の条件下での玄米及び野菜・果実 4 種類への添加回収実験で農薬 170 種類は実用上十分な回収率が得られた。

4. 検出された農薬を確認するため、試験溶液の一定量についてフロリジルミニカートリッジカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップを行い、ECD-GC、FTD-GC、FPD-GC 及び PDA-HPLC 用の試験溶液とした。本法により 146 種類の農薬で分析が可能であった。

このことから本法は、ジクロロメタンを用いない、溶媒使用量の少ない農産物中 165 種残留農薬の迅速一斉分析法として有用と考える。

## 文 献

- 1) 厚生省告示第 370 号：昭和 34 年 12 月 28 日
- 2) 小川正彦，坂井亨，大熊和行，松本正，他(1997)：GPC 及び GC/MS-SIM を用いた農産物中残留農薬の迅速一斉分析，食衛誌，**38(2)**，48-61
- 3) 小川正彦，坂井亨，大熊和行，佐藤誠，他(1996)：GPC 及び GC/MS-SIM を用いた農産物中残留農薬の迅速一斉分析(第 2 報)，三重衛研年報 **42**,83-94
- 4) 坂井亨，小川正彦，大熊和行，佐藤誠，他(1996)：GC/MS-SIM 及び PDA-HPLC を用いた農産物中残留農薬の迅速系統分析，三重衛研年報 **42**,95-110
- 5) 小川正彦，坂井亨，大熊和行，佐藤誠，他(1996)：GPC (Shodex EV-2000) 及び各種検出器を用いた GC による農薬測定，三重 衛研年報 **42**,155-168
- 6) 荒木恵美子(1996)：食品分析と GLP，食衛誌，**37(6)**，J-267-J-272
- 7) 小川正彦，阪本晶子，大熊和行，別所敬子他(1999)：GC/MS-SIM による 172 種農薬測定，三重保環研年報(衛)，**44**,63-74

## **Rapid Determination of Multiresidue of Pesticides in Agricultural Products by GPC Clean up and GC/MS-SIM ( )**

Masahiko OGAWA, Satoko TOMIMORI, Katsuhiro HAYASHI  
and Kiyoshi HASHIZUME

**Key words:** Gel permeation chromatographic clean-up,GC/MS-SIM, Multiple pesticide residues in agricultural products , Rapid determination

A method for rapid determination of GC/MS-SIM and gel permeation chromatographic clean-up and GC/MS-SIM was studied as a series of the previous reports.

1) The amount of extraction solvent ,drying agent and sample were decreased to 90mL,90g and 15g,respectively. 169 pesticides gave good extraction rate by the proposed method.

2) The suitable current of mobile phase runs at a speed of 3.0 mL/min with a mixed solvent of acetone-cyclohexane(2:8) for GPC with a packed column of Shodex CNLpak EV-2000AC from the results of both elution profiles and recoveries of pesticides. 172 pesticides gave good recoveries by the proposed method.

3)170 pesticides spiked into 5 kinds of agricultural products gave good recoveries by the proposed method.

4)For check of detected pesticides, a part of a sample solution was subjected to the ECD-GC,FTD-GC,FPD-GC and PDA-HPLC analysis, after clean-up by sep-pak plus florisil minicartridge column chromatography. 146 pesticides gave good recoveries by the proposed method.

165 pesticides gave good recoveries by the proposed method with small solvent without using dichloro-methane, which is considered to be of use the rapid determination of multiple pesticide residues in agricultural products.