The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	残留農薬多成分一斉分析法の開発と食品中実態調査
Author(s)	秋山, 由美
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2087
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

残留農薬多成分一斉分析法の開発と

食品中実態調査

秋　山　由　美

目　次

緒論 ……1

本論

第一章　多成分一斉分析法の開発

第一節　GC/MS のスクリーニング分析への適用 ……4

第二節　SPE による試験溶液調製法の検討 ……19

第三節　農薬分解物への適用と添加回収実験 ……22

第四節　小括 ……31

第二章　多成分一斉分析法の応用

第一節　内分泌攪乱化学物質の疑いがある農薬の
超微量分析 ……32

第二節　GC 分析を適用できない農薬への対応 ……36

第三節　小括 ……39

第三章　残留農薬実態調査

第一節　残留農薬の検出率と残留濃度 ……40

第二節　複数農薬の検出率とリスク評価 ……46

第三節　小括 ……52

総括 ……53

結論 ……55

謝辞 ……56

参考文献 ……57

主論文 ……62

参考論文 ……63

緒　論

現在、世界で食用農産物に使用されている農薬は約 700 種といわれており、そのうち、約 350 種が国内で登録されている。日本には、農薬の残留を取り締まる基準が二つある。一つは農薬取締法で規定されている登録保留基準で、登録時に使用方法および使用量を審査するための作物残留基準である。一方、流通している食品を取り締まるための基準が、食品衛生法で規定されている残留農薬基準である。基準値を超える農薬が残留する食品は市場での流通を禁止されるが、基準のある農薬が農産物ごとに限定されており、基準のない農薬が検出されても違反にならない。

厚生労働省は 1990 年代に入り、国内で新規に開発された農薬や輸入農産物に収穫後散布されるポストハーベスト農薬に対応するために、残留農薬基準の見直しを開始した。そして、農産物に基準が設定された規制農薬数は、1993 年にこれまでの 26 から 74 に大幅に増加し[1,2]、それ以降毎年約 20 種ずつ拡大され、2002 年 4 月現在、229 種となった[3]。これらの農薬の残留を監視するための分析法が告示されているが、個別分析法が主体であり、1993 年の 74 農薬には 36 試験法が、2002 年の 229 農薬に対しては 121 試験法が必要となっている。これらの告示試験法では食品の安全対策のために、多種類の検体の検査を行い、多数の残留農薬の効率的な監視を行うこと（リスク管理）は不可能である。そこで、告示分析法に代わる方法として、迅速簡易な多成分一斉分析法の開発が不可欠である。

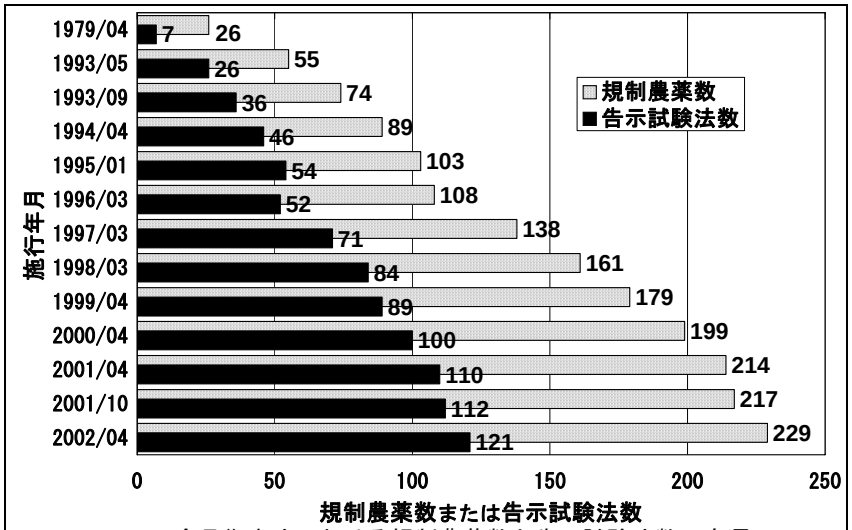


Fig.1　食品衛生法における規制農薬数と告示試験法数の変遷

残留農薬多成分一斉分析法の代表例を Table 1 に報告年順にまとめた。1990 年代前半では、米国カリフォルニア州政府農務省の CDFA 法[4]と米国 FDA の LukeⅡ法[5]が著名であった。そこで、私はこれら 2 つの方法を参考にし、試料のアセトニトリル抽出後、２種類の固相抽出（SPE）用ミニカラム（ODS と PSA）で精製し、GC/MS

（SCAN モード）により多成分同時測定を行う迅速簡易なスクリーニング分析法 [6]を 1996 年に開発した。この方法による分析可能農薬数は当初 107 農薬であったが、その後、新たに規制対象となった農薬等を順次追加し [7-13]、2002 年 4 月現在で 232 農薬 26 代謝物の回収率が確認されている（Table 1）。

Table 1　残留農薬の多成分一斉分析法の代表例

	CDFA 法 [4]	FDA Luke Ⅱ法 [5]	秋山法 [6-13]
抽出精製法	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ抽出 ODS 精製 塩析 NH_2 精製(ｶｰﾊﾞﾒｲﾄ用)	ｱｾﾄﾝ抽出 ODS 精製 ｼﾞｸﾛﾛﾒﾀﾝ転溶 QMA+NH_2 精製	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ抽出 ODS 精製 塩析 PSA 精製
分析機器	GC-FPD GC-ELCD HPLC(ﾎﾟｽﾄｶﾗﾑ)	GC/MS (ｲｵﾝﾄﾗｯﾌﾟ,CI) SCAN ﾓｰﾄﾞ	GC/MS(四重極,EI) SCAN ﾓｰﾄﾞ (ﾏｸﾛﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑによるｲｵﾝｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾑの自動印刷)
分析可能な農薬数	150 種 回収率の検討 21 種	GC/MS 245 種 回収率の検討 24 種	232+26(代謝物) 回収率の検討 258 種
	Sheridan 法 [16]	Fillion 法 [15]	根本法 [24]
抽出精製法	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙｰｴﾀﾉｰﾙ(95+5)抽出 塩析 ENVI-Carb+SAX+PSA 精製	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ抽出 塩析 ODS 精製 ENVI-Carb+NH_2 精製	ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ抽出 塩析 GPC ｼﾘｶｹﾞﾙ+NH_2 精製
分析機器	GC/MS/MS	GC/MS(四重極,EI) SIM ﾓｰﾄﾞ (ﾏｸﾛﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑによるｲｵﾝｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾑの自動印刷) HPLC(ﾎﾟｽﾄｶﾗﾑ)	GC/MS(四重極,EI) SIM ﾓｰﾄﾞ
分析可能な農薬数	100 種以上 回収率の検討なし	239 種(GC/MS) 12 種(ｶｰﾊﾞﾒｲﾄ)(HPLC) 回収率の検討 251 種	110 種 回収率の検討 110 種

多成分一斉分析法の開発は世界中で取り組まれている課題であり、カナダの Fillion らは、活性炭・セライトカラムによる精製法 [14]を、NH_2 ミニカラムを用いて脂肪酸等を除去する本法（秋山法）とほぼ同じ方法 [15]に改良し、GC/MS（SIM モード）およびポストカラム蛍光誘導体化 HPLC の両分析法で、2000 年には 251 種の農薬（代謝物を含む）に対応できることを報告している。また、米国の Sheridan らは、Fillion らの旧法 [14]を基に、SPE と GC/MS/MS の組み合わせで 100 種以上の農薬を定量確認する方法 [16]を報告している。さらに、Lehotay らの超臨界流体抽出法（SFE）と GC/MS を用いた多成分一斉分析法 [17]は、Collaborative Study を経て AOAC の Official Method として 2002 年に採用されている [18]。

一方わが国においては、残留農薬迅速分析法として、抽出および精製にゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）と SPE を用いて農薬の系統別に試験溶液を調製し、選択的検出器付 GC および HPLC で分析する方法[19]が 1997 年に厚生省から通知された。GPC を用いた多成分一斉分析法[20-25]は多数報告されているが、溶媒を多量に使用する点が欠点である。Table 1 には根本法[24]を挙げた。SFE を用いた方法[26-28]も検討されているが、高極性物質の回収が不十分である。GPC、SFE は自動化が可能であるが、高価な機器が必要であり、1 検体ずつの処理を行うため、多検体を同時に処理する場合は前処理だけで終夜運転となり、必ずしも迅速な処理が可能とはいえない。なお、定量用の機器として、これまでの選択的検出器付 GC に代わり、GC/MS を用いる例[21,24-26]も増えてきているが、200 種以上の農薬を同時分析とした報告は私の他にはない。

農産物中の残留農薬実態調査は国内外で実施されており、多成分一斉分析法によるモニタリング結果の報告[23,29-39]が増えてきている。しかし、1 つの検体について、200 を超える多数の農薬を同時に分析対象とした調査は少ない。日本では、ヒトにおける残留農薬摂取量について、1998 年 8 月より暴露評価の精密化が導入され、残留基準値設定に反映されつつある[40]。この暴露評価方式では、作物残留試験結果のみでなく、実際にヒトが農作物を食する際のレベルも含まれており、市場に出荷された農産物および乳肉等の残留試験結果や陰膳方式による農薬摂取量等の基礎データが必要となっている。これらのデータを蓄積するためにも、多成分一斉分析法での調査結果が大きな意義を持ってきた。さらに、未だ十分には評価されていない暴露評価を現実的で説得あるものにするには、複数農薬を同時使用した場合の影響評価が欠かせない。

そこで、複数の物質による相互作用を総合的に評価するための基礎資料として、多成分一斉分析法（秋山法）を用いて市場の農産物の分析を行い、複合汚染の実態の一部を明らかにした[41,42]。また、中国産冷凍野菜の農薬汚染を契機に、これまで農産物としての基準を適用していなかった加工食品中の残留農薬検査の必要性も指摘されている。それらに対しても、農産物と同様の多成分一斉分析法を用いて、残留実態調査を実施した[43]。さらに、内分泌攪乱化学物資の疑いがある 38 農薬を対象として、農産物用の多成分一斉分析法に改良を加え、検出限界を 0.01~0.5ppb とする超微量分析を可能とし、陰膳方式による摂取量調査を行った[44]。

本　論

第一章　多成分一斉分析法の開発

第一節　GC/MS のスクリーニング分析への適用

GC/MS には、データの取り込み方式に SCAN と SIM の 2 つのモードがある。SCAN モードは設定した SCAN 範囲（例えば 50~450）のすべてのイオンをモニターする方式で、SCAN 速度は通常 1 秒あたり 1.5~2 サイクルに設定されている。その結果、0.5~0.7 秒毎にマススペクトルが得られ、ライブラリ検索によりピークの同定が可能である。この SCAN モードによるスクリーニング分析では、対象物質を無制限に追加することができ、分析前に未設定でも、保存データから検索することができる。また、カラムの汚れ等で保持時間のずれが生じた場合でも、再解析によりピークの検出が可能である。一方、SIM モードは、分析前にタイムプログラムを組み、時間毎に選択されたイオンのみをモニターする方式で、SCAN モードに比べて感度が上昇する。しかし、十分な感度を得るために、一定時間に選択できるイオン数の目安は 10 数個で（1 つのイオンの取り込み時間 20msec、3~4 サイクル/sec）、多数のピークの保持時間が近接する場合、タイムプログラムを設定する時間の切れ目を見つけるのが困難である。また、設定した分析対象以外の情報は得られず、保持時間がずれて、設定した時間範囲からはみ出すとピークの定量ができなくなる。

告示分析法では GC/MS は確認試験にのみ用いられていたが、私は定量と確認を同時に行うスクリーニング試験のために、主として SCAN モードによる多成分一斉分析法の適用を検討した[6,7]。

【実験方法】

(1) 対象農薬

食品衛生法で残留農薬基準が告示された農薬、基準設定が食品衛生調査会に諮問された農薬、検疫所で輸入農産物の検査項目に追加された農薬等について、標準品を和光純薬工業㈱、林純薬工業㈱、関東化学㈱等から購入し、検討対象とした。

(2) GC/MS 分析条件

装置：Hewlett Packard 社製ガスクロマトグラフ HP5890 シリーズⅡ型および質量分析計 HP5972 型

カラム：J&W Scientific 社製キャピラリーカラム DB-5ms または Restek 社製キャピラリーカラム Rtx-200（30m×0.25mm i.d.,膜厚 0.10μm）（未コーティングのキャピラリーカラム(0.25mm i.d.) 約 50cm をプレカラムとして注入口側に接続した。）

注入口温度：250°、インターフェイス温度：280°、イオン化電圧：70eV

注入量：4μL（スプリットレス注入法）、注入溶媒：*n*-ヘキサン－アセトン(4:1)

パージオフ時間：1 分

キャリアガス：He（初期流量 4mL/min で 1 分間保持後、圧力プログラムにより急速に流量を下げ、1.5 分後より 0.9mL/min の定流量を維持した。）

（Ⅰ）SCAN モード分析用（全農薬対象）

カラム温度：80°(3min)→30°/min→170°(4min)→10°/min→270°(15min)

キャリアガス圧力プログラム：30psi(1min)→80psi/min→8psi(0.2min)→定流量

（Ⅱ）SIM モード分析用（低感度の農薬対象）

カラム温度：50°(2min)→30°/min→170°(4min)→10°/min→270°(15min)

キャリアガス圧力プログラム：30psi(1min)→80psi/min→7psi(0.2min)→定流量

【結果と考察】

(1) 高圧大容量注入法の検討

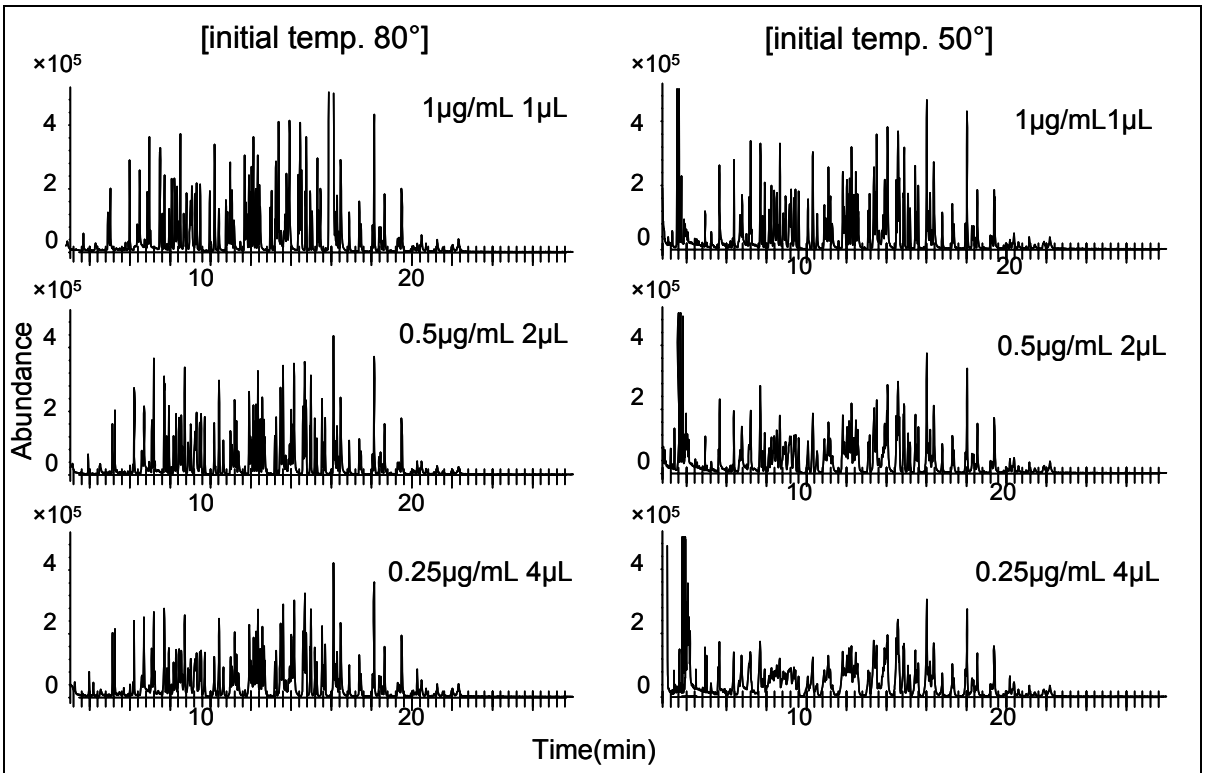


Fig.2 Chromatograms obtained on various injection conditions

高圧大容量注入法は、注入時のみカラム圧力を高圧にしてキャリアガス流量を増加させる方法であり、試料の損失を抑え、注入口での試料の滞留時間を短縮するため、試料注入量の増加や熱不安定化合物の分解抑制が期待できる[45]。試料注入量が増加できれば、感度が上昇するので、検体採取量を削減し、抽出操作の小スケール化が可能になる。そこで、標準混合溶液について、カラム初期圧を 30psi として、注入量を変化させて SCAN モードで分析したときのクロマトグラムを Fig.2 に示した。

カラム初期温度が 80°の場合は、注入量の増加に伴うピーク幅の広がりは少なく、4μL の注入により低濃度溶液の分析も可能であった。一方、カラム初期温度が 50°の場合、注入量の増加とともにピーク幅が広がり分離が悪くなった。これは、注入した溶媒がカラムの入り口付近で凝縮を起こし、カラム内の濡れた領域が長くなるためと考えられる[46]。アルジカルブおよびオキサミルのニトリル分解物、ペンシクロンのイソシアナート分解物は保持時間が短く、ピークの検出には、カラム初期温度 50°での分析が必要であった。これらのピークが検出される保持時間 5 分までと低感度のピレスロイド系農薬等が検出される 20 分以降では、初期温度 50°でもピーク幅の広がりは 80°と比べてそれほど大きくなかった。そこで、注入量を 4μL とし、全農薬を対象とした SCAN モードでの分析をカラム初期温度が 80°の分析条件（Ⅰ）で行った。さらに、低感度のオキシム型カーバメイトや一部のピレスロイド系農薬等を選択的に検出する SIM モードの設定を行い、カラム初期温度が 50°の分析条件（Ⅱ）で分析した。

分析対象とした全農薬の標準混合溶液を SCAN および SIM モードで分析することにより、0.05μg/mL までの定量的な検出が可能であった（S/N≥10）。この結果、試験溶液中の試料濃度を 5g/mL にすれば、告示分析法と同レベルの定量限界 0.01ppm が達成できることがわかった。また、それぞれの農薬について、6 試行の繰り返し分析によるピーク面積の変動係数は 0.83~4.98%と良好であった。

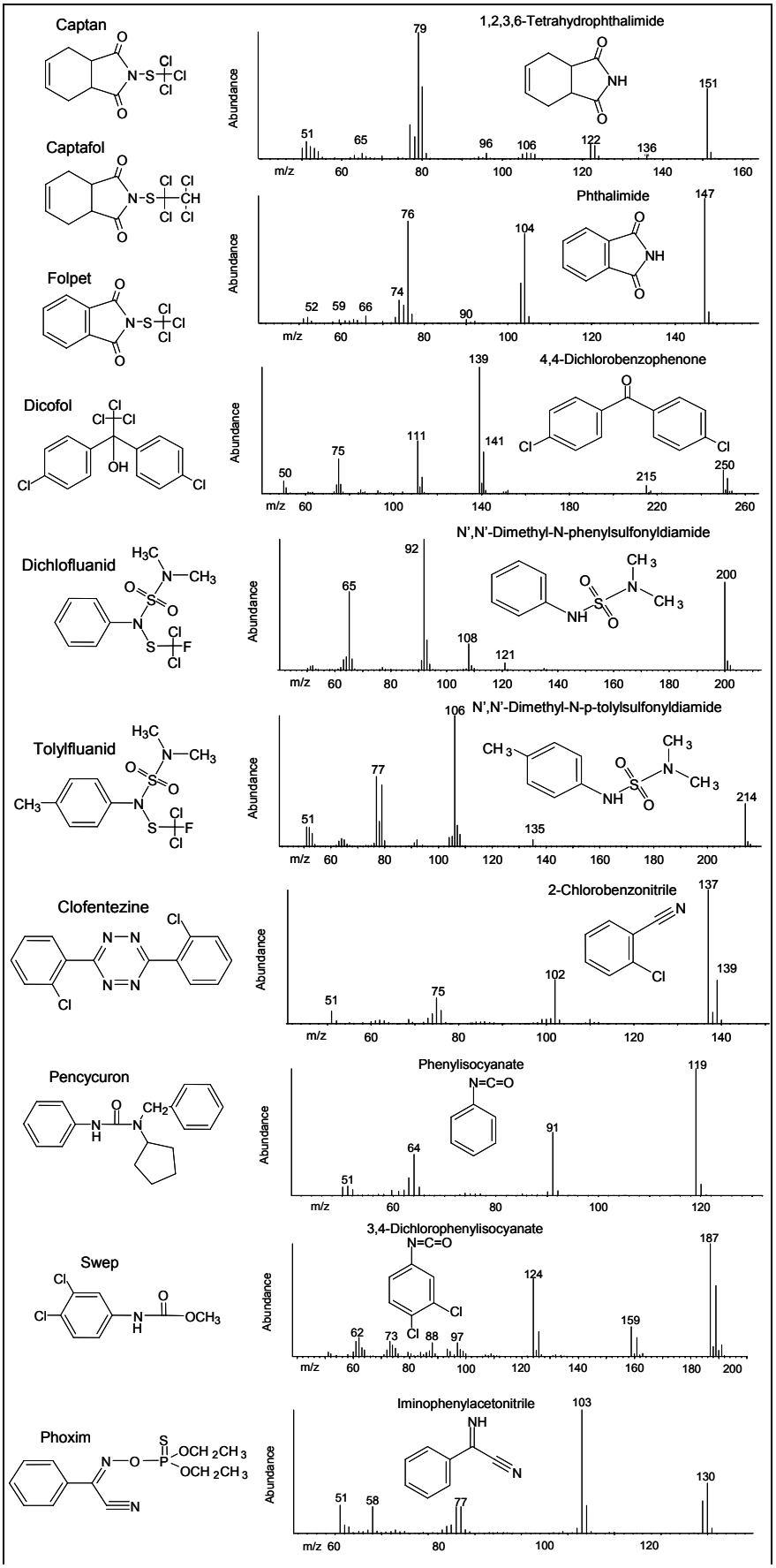
(2) 農薬の保持時間とターゲットおよびクオリファイアイオン

本分析法では、GC 分析中に分解しやすい農薬については、その分解物も同時にモニターして、スクリーニング効果を高めた。例えば、*N*-メチルカーバメイト系農薬は、対応するフェノールやオキシムに分解されることがよく知られており、これらのピークが高濃度で検出された場合は、ポストカラム蛍光誘導体化 HPLC による定量も併用した[47]。その他の農薬で、分解物が同定できたものについて、Fig.3 に構造式およ

びマススペクトルを示した。

分解物への変化は、ガスクロマトグラフのカラムや注入口の汚染によって、大きく影響される。ガスクロマトグラフが良好な状態での標準溶液の分析では、キャプタン、カプタホール、ホルペット、ジクロフルアニド、トリルフルアニド、スエップおよびイプロジオン代謝物の分解物のピークはほぼ無視できる程度であった。

ジコホールおよびペンシクロンは、分解物と親化合物のピーク面積はほぼ同程度であった。また、クロフェンテジンおよびホキシムは、一斉分析のためのGC 条件では親化合物のピークは分解してリーディングが著しいため、分解物のピークの方が検出しやすかった。さらに、ナレドや



トリクロルホンは一部がジクロルボスとして、トラロメトリンはデルタメトリンとして検出された。

Table 2 に、GC/MS 分析における農薬とその分解物の保持時間と特徴的なフラグメントイオン 2 種（ターゲットおよびクオリファイアイオン）を示した。

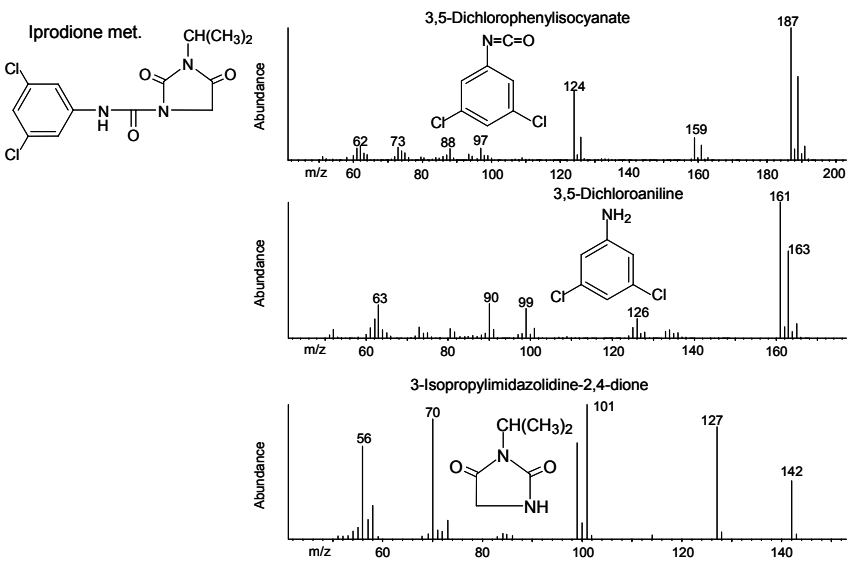


Fig.3 Mass spectra and structural formulas of pesticide degradation products

Table 2 Qualitative Parameters for Pesticides Monitored by GC/MS

Pesticide	Retention Time (min) DB-5ms[a] 80°[c]	DB-5ms[a] 50°[d]	Rtx-200[b] 80°[c]	Rtx-200[b] 50°[d]	Fragment Ion m/z Target	Fragment Ion m/z Qualifier
Pencycuron Deg. (Phenylisocyanate)		4.25		4.66	119.00	91.05
Aldicarb Deg.		3.58		4.75	115.10	100.00
Metolcarb Deg.	4.06		3.86		108.00	79.05
Methomyl Deg.	3.90	5.03	4.40	5.41	105.05	88.05
Isoprocarb Deg.	5.40		4.90		121.00	136.00
XMC Deg.	5.13		4.90		122.05	107.10
Oxamyl Deg.		3.95	5.15	5.81	98.10	72.10
MPMC Deg.	5.35		5.20		122.05	107.10
Propoxur Deg.	5.18		5.50		109.95	152.05
Fenobucarb Deg.	6.01		5.50		121.00	149.95
Phoxim Deg. (Iminophenylacetonitrile)	5.11	5.69	5.63	6.11	103.05	130.05
Bendiocarb Deg.	5.97		5.86		150.95	125.95
Iprodione Met. Deg. (3,5-Dichlorophenylisocyanate)	*5.90*		5.88		186.85	123.95
Clofentezine Deg. (2-Chlorobenzonitrile)	5.15		6.10	6.44	137.00	102.05
Carbofuran Deg.	6.16		6.23		164.05	148.95
Swep Deg. (3,4-Dichlorophenylisocyanate)	*6.25*		6.26		186.85	123.95
Imibenconazole Met. (2,4-Dichloroaniline)	6.39		6.38		160.90	162.95
Diphenyl	6.76		6.42		154.10	76.10
EPTC	6.56		6.43		128.05	189.05
Dichlorvos	5.78		6.70		108.95	184.95
Ethiofencarb Deg.	6.99		6.80		107.05	167.95
Butylate	7.04		6.82		146.15	156.10
Methamidophos	5.67		6.84		94.00	141.00
Terbucarb (MBPMC) Deg.	7.59		6.90		205.20	220.15
Iprodione Met. Deg. (3,5-Dichloroaniline)	*6.90*		6.91		160.90	126.00
Propamocarb	6.82		7.07		58.10	188.15

Table 2 Qualitative Parameters for Pesticides Monitored by GC/MS

Pesticide	Retention Time (min) DB-5ms[a]		Retention Time (min) Rtx-200[b]		Fragment Ion m/z	
	80°[c]	50°[d]	80°[c]	50°[d]	Target	Qualifier
Methomyl	8.19	8.14	7.30	7.29	105.05	87.95
o-Phenylphenol	7.72		7.31		170.05	141.00
Methiocarb Deg.	7.98		7.53		167.95	153.00
Carbaryl Deg.	7.72		7.54		115.00	144.05
Iprodione Met.Deg. (3-Isopropylimidazoliden-2,4-dione)	*6.55*		7.67		126.95	100.90
Metolcarb	7.28		7.92		108.05	107.05
Methacrifos	7.53		8.04		124.95	180.00
Diphenylamine	8.68		8.10		169.05	168.05
Trichlorfon	*7.30*		8.13		79.00	109.05
Pencycuron	9.37	*9.30*	8.22	8.25	125.05	180.10
Folpet Deg. (Phthalimide)	7.36		8.25		147.05	104.05
Hexachlorobenzene	9.57		8.37		283.80	141.90
Isoprocarb	7.84		8.38		121.00	136.10
Captafol,Captan Deg. (Tetrahydrophthalimide)	7.54		8.55		151.00	79.05
XMC	8.06		8.68		122.05	107.05
Fenobucarb	8.47		8.86		121.00	150.05
Acephate	7.20		8.91		136.00	94.00
Chlorpropham	9.01		9.04		127.05	213.05
Methabenzthiazuron	9.20		9.05		164.00	135.95
α-BHC	9.52		9.05		180.90	216.90
Phorate	9.43		9.08		75.10	260.00
Ethoprophos	8.77		9.12		157.90	200.00
Xylylcarb (MPMC)	8.40		9.19		122.05	107.05
Ethoxyquin	9.99		9.30		202.10	174.10
Bendiocarb	9.18		9.33		151.05	166.05
Cadusafos	9.36		9.39		158.90	157.90
Propoxur	8.50		9.48		110.05	152.05
Thiometon	9.73		9.50		88.05	124.95
Diethyltoluamide	8.17		9.51		119.00	190.05
Naled	8.96		9.54		144.95	108.95
Demeton-S-methyl	8.63		9.61		88.05	60.00
Pyrimethanil	10.94		9.80		198.10	77.00
γ-BHC	10.42		9.86		180.90	216.90
Diazinon	10.85		9.91		179.10	137.10
Simazine	10.17		10.02		201.00	186.05
Quintozene	10.25		10.03		141.90	236.80
Terbufos	10.61		10.05		230.95	153.00
Atrazine	10.30		10.15		215.10	200.00
Fonofos	10.68		10.22		108.95	246.05
Triflumizole Met.	10.31		10.24		167.05	201.00
Swep	10.29		10.29		186.95	220.90
Phenothiol	11.34		10.32		244.00	155.00
Desmedipham Deg.	10.00	9.90	10.33	10.18	181.00	122.05
β-BHC	10.31		10.42		180.90	216.90
Heptachlor	12.36		10.50		271.75	100.00

Table 2 Qualitative Parameters for Pesticides Monitored by GC/MS

Pesticide	Retention Time (min) DB-5ms[a]		Retention Time (min) Rtx-200[b]		Fragment Ion m/z	
	80°[c]	50°[d]	80°[c]	50°[d]	Target	Qualifier
Etrimfos	11.30		10.55		292.05	153.10
Carbofuran	10.14		10.61		164.05	149.05
Trifluralin	9.08		10.82		306.05	264.00
Propyzamide	10.76		10.83		172.95	255.00
Cinmethylin	12.57		10.84		105.05	123.15
δ-BHC	11.29		10.88		180.90	216.90
Aldrin	13.25		11.13		262.80	292.85
Omethoate	8.43		11.17		156.00	109.95
Metribuzin	12.12		11.31		198.00	144.05
Dichlofluanid Deg.	9.10		11.32		200.00	92.10
Diazinon oxon	10.51		11.34		137.10	273.05
Chlorpyrifosmethyl	12.05		11.59		285.95	124.95
Tefluthrin	11.30		11.68		177.00	197.00
Simetryn	12.40		11.68		213.05	170.05
Esprocarb	13.13		11.68		222.00	162.10
Iprobenfos	11.53		11.76		203.95	91.05
Terbucarb (MBPMC)	12.05		11.79		205.15	220.20
Pirimicarb	11.53		11.92		166.05	72.10
Dimethoate	9.97		12.00		87.05	124.95
Tolclofosmethyl	12.27		12.04		264.90	124.95
Pirimiphosmethyl	12.91		12.13		290.05	276.00
Ethiofencarb	11.72		12.17		107.05	168.05
Thiobencarb	13.34		12.24		100.10	257.00
Monocrotophos	9.41		12.42		127.05	191.95
Methoprene1	14.87		12.44		73.10	111.05
Cyanophos	10.61		12.52		108.95	243.00
Tolylfluanid Deg.	10.53		12.54		106.05	214.10
Acibenzolar-S-methyl	12.38		12.55		181.90	135.00
Terbacil	11.26		12.57		161.00	117.00
Chlorpyrifos	13.33		12.59		196.90	313.85
Dimethenamid	11.92		12.64		154.10	230.05
Oxychlordane	14.23		12.66		115.00	184.95
Cyprodinil	14.15		12.67		224.10	225.15
Heptachlorepoxide(endo)	14.24		12.76		182.90	81.05
Alachlor	12.28		12.78		160.10	188.05
Fenthion	13.44		12.91		278.00	124.95
Methiocarb	12.97		13.03		168.05	153.00
Diethofencarb	13.51		13.07		225.05	267.15
Dicofol Deg. (4,4'-Dichlorobenzophenone)	13.65		13.07		139.00	249.95
Propanil	12.04		13.08		160.90	217.00
Chlorothalonil	10.90		13.09		265.85	263.80
Heptachlorepoxide(exo)	14.24		13.17		352.85	81.05
Pyrifenox1	14.36		13.24		262.00	186.95
trans-Chlordane	14.79		13.25		372.75	374.75
Methoprene2	14.87		13.28		73.10	111.05

Table 2 Qualitative Parameters for Pesticides Monitored by GC/MS

Pesticide	Retention Time (min) DB-5ms[a]		Retention Time (min) Rtx-200[b]		Fragment Ion m/z	
	80°[c]	50°[d]	80°[c]	50°[d]	Target	Qualifier
trans-Nonachlor	15.14		13.36		408.75	406.70
Vinclozolin	12.20		13.53		211.95	284.90
cis-Chlordane	15.08		13.55		372.75	374.75
Carbaryl	12.42		13.60		144.05	115.10
Dimethylvinphos E	13.06		13.62		294.95	108.95
Phosphamidon E	10.87		13.71		127.05	264.00
Benfuresate	11.91		13.71		163.05	256.10
Metolachlor	13.25		13.71		162.10	238.10
Parathionmethyl	12.26		13.74		263.00	124.95
Dimethipin	10.31		13.83		54.10	118.00
p,p'-DDE	15.65		13.85		245.95	317.90
Mepanipyrim	15.26		13.89		222.10	77.00
Malathion	13.23		13.90		173.10	124.95
Dimethylvinphos Z	13.39		13.98		294.95	108.95
α-Endosulfan	15.07		14.05		194.90	158.90
Dichlofluanid	13.05		14.07		123.05	223.90
Pyrifenox2	14.96		14.08		262.00	186.95
Thiabendazole	14.53		14.10		201.00	173.95
Trichlamide	15.04		14.11		148.05	121.00
Quinalphos	14.54		14.12		146.05	157.10
Parathionmethyl oxon	11.15		14.17		108.95	229.95
Triadimefon	13.62		14.17		208.05	181.00
Fenitrothion	12.93		14.18		277.00	124.95
Phenthoate	14.54		14.22		273.95	124.95
Diphenamid	13.90		14.25		167.05	239.10
Allethrin1	14.44		14.25		123.15	136.10
Allethrin2	14.48		14.25		123.15	136.10
Malathion oxon	12.30		14.27		127.05	195.00
Isofenphos	14.40		14.30		212.95	121.00
Prothiofos oxon	14.48		14.32		139.00	292.95
Ethychlozate	14.46		14.33		165.00	237.95
Bromacil	13.14		14.34		204.95	206.95
Prothiofos	15.48		14.34		266.95	308.95
Allethrin3	14.56		14.47		123.15	136.10
Chlorfenvinphos1	14.23		14.48		266.95	322.90
Allethrin4	14.60		14.51		123.15	136.10
Penconazole	14.27		14.56		159.00	248.05
Isofenphos oxon	13.68		14.63		229.05	201.00
Pendimethalin	14.13		14.63		252.05	162.00
Dieldrin	15.66		14.64		79.10	262.80
Fenitrothion oxon	11.99		14.68		244.00	108.95
Phthalide	13.65		14.69		242.80	271.85
o,p'-DDT	16.54		14.72		235.00	165.05
Parathion	13.52		14.74		290.95	108.95
Kresoximmethyl	15.95		14.75		116.10	206.05

Table 2 Qualitative Parameters for Pesticides Monitored by GC/MS

Pesticide	Retention Time (min) DB-5ms[a]		Retention Time (min) Rtx-200[b]		Fragment Ion m/z	
	80°[c]	50°[d]	80°[c]	50°[d]	Target	Qualifier
Chlorfenvinphos2	14.43		14.76		266.95	322.90
Mepanipyrim Met.	15.24		14.78	14.52	198.95	243.00
Triadimenol1	14.62		14.83		112.10	168.05
Folpet	14.63		14.87		259.90	294.85
Phosphamidon Z	11.93		14.93		127.05	264.00
Triadimenol2	14.81		14.93		112.10	168.05
Buprofezin	15.87		14.95		105.05	172.05
Butachlor	15.10		14.96		176.10	160.10
Captan	14.50		14.97		79.00	149.05
cis-Nonachlor	16.47		14.97		408.75	406.70
Hexaconazole	15.44		15.12		214.00	83.05
Tolylfluanid	14.34		15.13		137.00	237.90
Endrin	16.10		15.17		262.80	81.05
Parathion oxon	12.65		15.18		109.05	274.95
Cyanazine	13.57		15.20		225.05	198.00
Tetraconazole	13.69		15.21		335.95	159.00
Methidathion	14.82		15.24		144.95	85.05
Fosthiazate1	13.92		15.26		195.00	283.00
Profenofos	15.60		15.28		139.00	207.85
Fosthiazate2	13.97		15.32		195.00	283.00
Tetrachlorvinphos	15.01		15.38		328.95	108.95
Pyriminobacmethyl Z	16.46		15.43		302.10	256.10
p,p'-DDD	16.55		15.44		235.00	165.05
Paclobutrazol	15.01		15.57		236.00	125.05
Chlorobenzilate	16.39		15.60		250.95	139.00
Isoprothiolane	15.58		15.63		118.00	290.05
Diclocymet1			15.63		172.95	277.10
Pretilachlor	15.57		15.71		162.10	238.10
Butamifos	15.27		15.77		286.05	200.00
Uniconazole P	15.69		15.78		233.95	70.05
β-Endosulfan	16.35		15.84		194.90	158.90
p,p'-DDT	17.30		15.84		235.00	165.05
Triflumizole	14.72		15.89		205.95	278.00
Piperonyl butoxide	17.85		15.97		176.10	149.05
Bioresmethrin	17.92		16.03		123.15	171.05
Procymidone	14.59		16.05		96.10	283.00
Carbophenothion	17.11		16.05		157.00	341.90
Diclocymet2			16.05		172.95	277.10
Ethion	16.61		16.14		230.95	153.00
Mirex	19.25		16.24		271.75	236.80
Imazalil	15.49		16.30		214.95	172.95
Flutolanil	15.52		16.30		172.95	145.05
Demeton-S-methyl sulfone	12.78		16.35		168.95	108.95
Nitrofen	16.16		16.35		282.90	202.00
Carpropamid	16.20	16.09	16.36	16.24	139.00	103.05

Table 2 Qualitative Parameters for Pesticides Monitored by GC/MS

Pesticide	Retention Time (min) DB-5ms[a]		Rtx-200[b]		Fragment Ion m/z	
	80°[c]	50°[d]	80°[c]	50°[d]	Target	Qualifier
Isoxathion	16.14		16.40		105.05	177.00
Flusilazole	15.86		16.51		233.05	206.05
Cyproconazole1	16.09		16.54		222.00	139.00
Cyproconazole2	16.12		16.54		222.00	139.00
Imibenconazole Met.(desbenzyl)	15.87	15.74	16.55		83.05	235.00
Pyrethrin Ⅰ	17.05	16.89	16.61	16.54	123.10	162.00
Pyriminobacmethyl E	17.34		16.63		302.10	256.10
Fludioxonil	15.59		16.72		248.05	127.05
Mepronil	16.93		16.72		119.00	269.15
Propargite1	17.70		16.75		135.10	173.10
Propargite2	17.72		16.75		135.10	173.10
Pymetrozine	15.48	15.35	16.82	16.66	113.00	98.00
Dicofol	18.48		16.82		139.00	250.95
Tebufenpyrad	18.65		16.82		170.95	318.10
Thifluzamide	15.81		16.87		194.00	165.95
Edifenphos	17.15		16.87		172.95	309.95
Phenothrin1	18.82		16.90		123.15	183.00
Pyributicarb	18.04		16.91		165.05	108.05
Imazalil Met.	15.80	15.68	16.95	16.84	82.10	174.95
Vamidothion	15.05		16.96		87.05	145.05
Methoxychlor	18.46		16.98		227.05	113.60
Bifenthrin	18.33		16.99		181.10	165.05
Chlornitrofen	17.03		17.06		316.90	236.00
Triazophos	16.95		17.07		77.10	161.00
Isoxathion oxon	15.61		17.09		105.05	161.00
Myclobutanil	15.80		17.15		179.00	149.95
Propiconazole1	17.21		17.16		172.95	259.00
Phenothrin2	18.95		17.16		123.15	183.00
Pyriproxyfen	19.20		17.19		136.10	78.00
Propiconazole2	17.32		17.27		172.95	259.00
Imiprothrin1			17.36		123.15	151.05
Bromopropylate	18.34		17.39		340.90	182.90
IS (Triphenylphosphate)	17.72	17.62	17.51	17.37	326.00	170.05
Chlorfenapyr	16.08		17.52		59.10	247.05
Fipronil	14.28		17.54		366.90	212.85
Imiprothrin2			17.62		123.15	151.05
Thenylchlor	17.50		17.65		127.05	288.05
Lenacil	17.26		17.69		153.10	136.00
Diflufenican	17.75		17.70		266.05	101.00
Pyraflufenethyl	17.42		17.76		411.95	348.95
Captafol	17.72		17.76		79.05	183.00
Cyanofenphos	17.15		17.78		157.00	169.05
Tebuconazole	17.61		17.93		125.05	250.05
Clofentezine	19.15		17.94		136.90	101.90
Etoxazole	18.52		17.95		204.15	141.00

Table 2 Qualitative Parameters for Pesticides Monitored by GC/MS

Pesticide	Retention Time (min) DB-5ms[a]		Retention Time (min) Rtx-200[b]		Fragment Ion m/z	
	80°[c]	50°[d]	80°[c]	50°[d]	Target	Qualifier
Endosulfan sulfate	17.17		17.98		271.75	228.85
Fensulfothion	16.46		18.14		292.95	141.00
Tricyclazole	15.48	15.35	18.24	18.07	189.05	162.00
Fenpropathrin	18.56		18.25		97.10	181.00
Tetramethrin1	18.24		18.26		164.05	123.15
Indanofan	18.55		18.27		139.00	310.05
Furametpyr	18.78		18.35		157.00	298.10
Tetramethrin2	18.42		18.52		164.05	123.15
Iprodione	18.18		18.55		313.95	186.95
Permethrin1	20.17		18.55		183.00	163.05
Clethodim	16.84	16.70	18.65	18.55	164.05	205.05
Furametpyr Met.	19.26		18.68		296.10	159.00
EPN oxon	17.45		18.69		306.05	141.00
EPN	18.31		18.69		185.05	323.00
Chlomethoxyfen	18.11		18.71		265.95	312.95
Phosmet	18.23		18.73		160.00	317.00
Permethrin2	20.31		18.89		183.00	163.05
Fenarimol	19.49		18.91		139.00	329.95
Iprodione Met.	18.86		19.04		328.95	186.95
Fenoxapropethyl	19.91		19.06		288.05	361.00
Bifenox	18.65		19.22		340.90	75.10
Mefenacet	19.22		19.23		191.95	120.10
Etofenprox	21.56		19.24		163.15	135.10
Azinphosmethyl	18.99		19.25		160.00	132.05
Pyridaben	20.30		19.30		147.15	117.10
Halfenprox	21.22		19.30		262.90	183.00
Phosalone	18.96		19.36		182.00	366.90
Pentoxazone	19.03		19.38		285.00	70.05
Cyhalothrin1	19.25		19.41		181.00	197.00
Bitertanol1	20.08		19.55		170.00	112.05
Bitertanol2	20.19		19.61		170.00	112.05
Pyraclofos	19.82		19.64		360.00	194.00
Pyrimidifen	22.09		19.71		184.05	186.05
Cyhalothrin2	19.41		19.72		181.00	197.00
Acrinathrin1	19.50		19.72		181.00	208.05
Silafluofen	21.77		19.75		179.10	286.15
Cyhalofopbuthyl	19.26		19.80		256.10	229.05
Tebufenozide	19.49		19.96	19.82	133.10	296.10
Etobenzanid	20.58		19.97		179.00	121.00
Acrinathrin2	19.66		20.00		181.00	208.05
Quizalofopethyl	21.33		20.11		372.05	299.00
Cypermethrin1	21.16	21.00	20.64	20.50	181.00	163.05
Cyfluthrin1	20.78	20.63	20.74	20.61	163.05	206.05
Cypermethrin2	21.29	21.07	20.93	20.79	181.00	163.05
Cypermethrin3	21.34	21.13	20.93	20.79	181.00	163.05

Table 2 Qualitative Parameters for Pesticides Monitored by GC/MS

Pesticide	Retention Time (min) DB-5ms[a]		Retention Time (min) Rtx-200[b]		Fragment Ion m/z	
	80°[c]	50°[d]	80°[c]	50°[d]	Target	Qualifier
Cyfluthrin2	20.90	20.76	21.03	20.89	163.05	206.05
Cyfluthrin3	20.97	20.81	21.03	20.89	163.05	206.05
Cypermethrin4	21.39	21.19	21.14	21.00	181.00	163.05
Cyfluthrin4	21.03	20.88	21.26	21.10	163.05	206.05
Prochloraz	20.32	20.19	21.28	21.10	180.10	307.95
Flucythrinate1	21.38	21.23	21.44	21.27	199.10	157.00
Fenvalerate1	22.33	22.14	21.57	21.41	125.05	167.05
Flucythrinate2	21.65	21.48	21.72	21.56	199.10	157.00
Fenvalerate2	22.66	22.45	21.89	21.73	125.05	167.05
Pyrazoxyfen	23.15	22.94	22.08	21.91	105.05	172.95
Deltamethrin1	23.30	23.01	22.08	21.91	181.00	252.85
Difenoconazole1	23.00	22.78	22.27	22.09	323.00	264.90
Difenoconazole2	23.11	22.89	22.32	22.14	323.00	264.90
Deltamethrin2 (Tralomethrin)	23.59	23.37	22.50	22.32	181.00	252.85
Cafenstrole	20.62		22.52		100.10	188.05
Fluvalinate1	22.57	22.37	22.69	22.51	250.05	181.00
Fluvalinate2	22.69	22.50	22.75	22.56	250.05	181.00
Acetamiprid	18.16	18.00	22.86	22.66	151.95	126.05
Flumioxazin			23.13	22.94	354.05	287.05
Imibenconazole	25.25	24.98	23.58	23.37	125.05	252.95
Azoxystrobin	23.93	23.71	23.83	23.61	344.00	171.95
Dimethomorph1	24.10	23.86	24.13	23.89	301.00	165.05
Famoxadone			24.17	23.94	330.15	196.10
Dimethomorph2	24.75	24.50	24.69	24.45	301.00	165.05

[a] Column: DB-5ms (30m, 0.25mm I.d.,0.10μm film thickness)
[b] Column: Rtx-200 (30m, 0.25mm I.d.,0.10μm film thickness)
[c] Oven temp.: 80°(3min)→30°/min→170°(4min)→10°/min→270°(15min)
[d] Oven temp.: 50°(2min)→30°/min→170°(4min)→10°/min→270°(15min)
Deg.: Degradation product, Met.: Metabolite.

(3) マクロプログラムによるレポート印刷の自動化と解析の効率化

Fig.4 に GC/MS の SCAN モードで農薬および代謝物の合計 258 種の標準混合溶液を分析したときのトータルイオンクロマトグラム（TIC）を示した。スキャン範囲は m/z 50-450、スキャン速度は 1.8 cycles/sec である。

多成分一斉分析法では、多数の農薬のピークが近接して検出され、また、農産物由来の妨害ピークも多く、個々の農薬の定性定量をこの TIC で行うことは困難である。

Fig.5 に冷凍未成熟いんげんのクロマトグラムを示した。右上が保持時間 14.6~15.1 分を拡大した TIC で、その下が、各農薬のマススペクトルから強度が大きく、特徴的なフラグメントイオン 2 種を選び、保持時間近辺で抽出したイオンクロマトグラム

である。TIC では重なるピークもイオンクロマトグラムでは分離して、3 種の農薬の 4 本のピークを検出することができた。定量は、妨害ピークとの分離が良好で、比較的強度の強いイオンのピーク面積により行った。なお、SCAN モードですべてのイオンを取り込んでいるので、他のフラグメントイオンのクロマトグラムの追加および左下に示したマススペクトルによる確認も可能である。

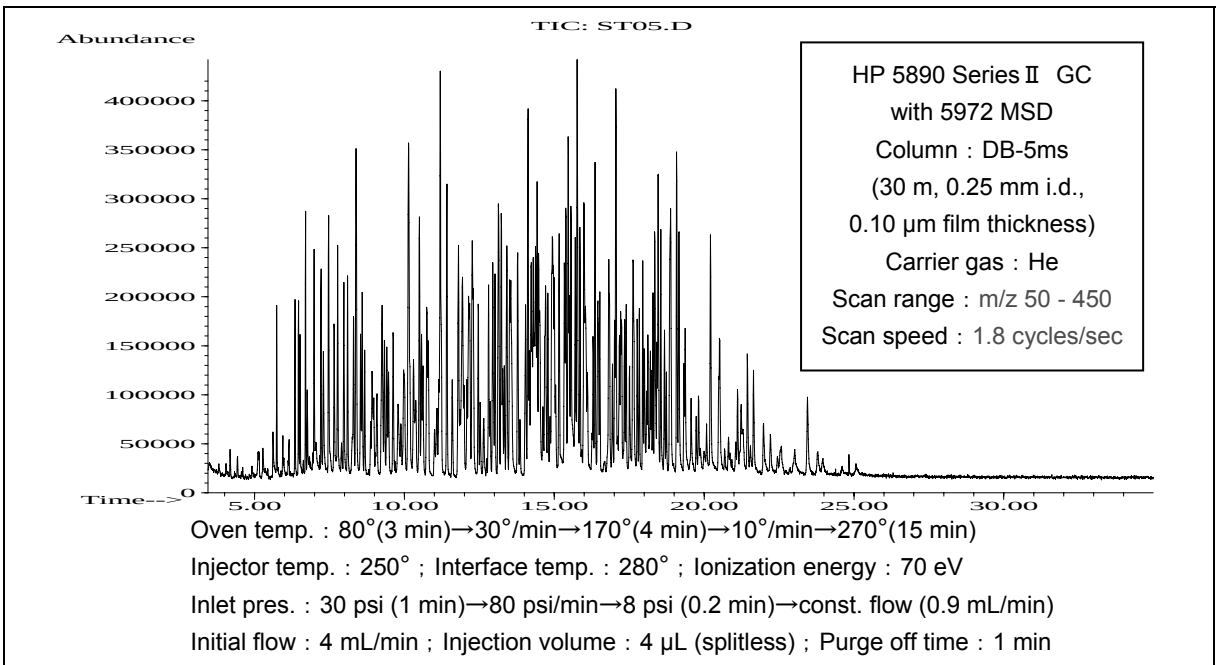


Fig.4 Total-ion chromatogram (TIC) of pesticides monitored by GC/MS with SCAN mode

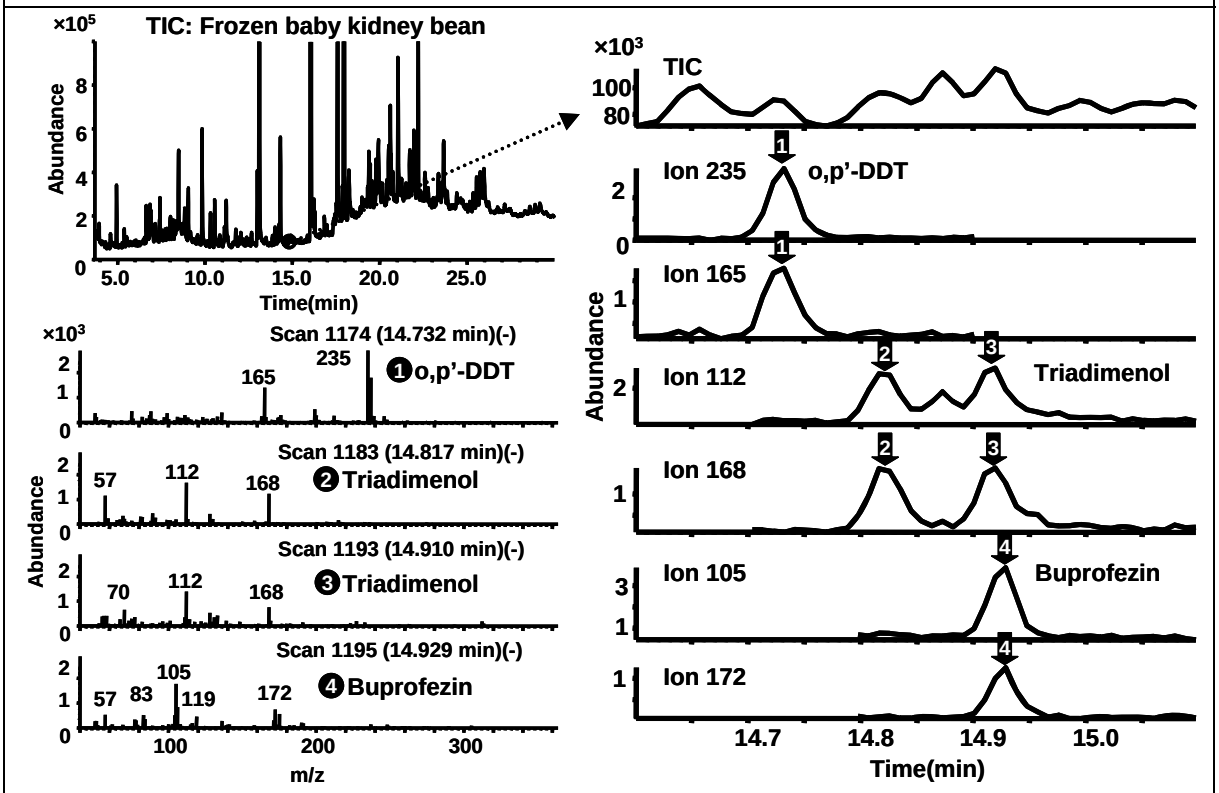


Fig.5 Detection of pesticide residues in frozen baby kidney bean by GC/MS

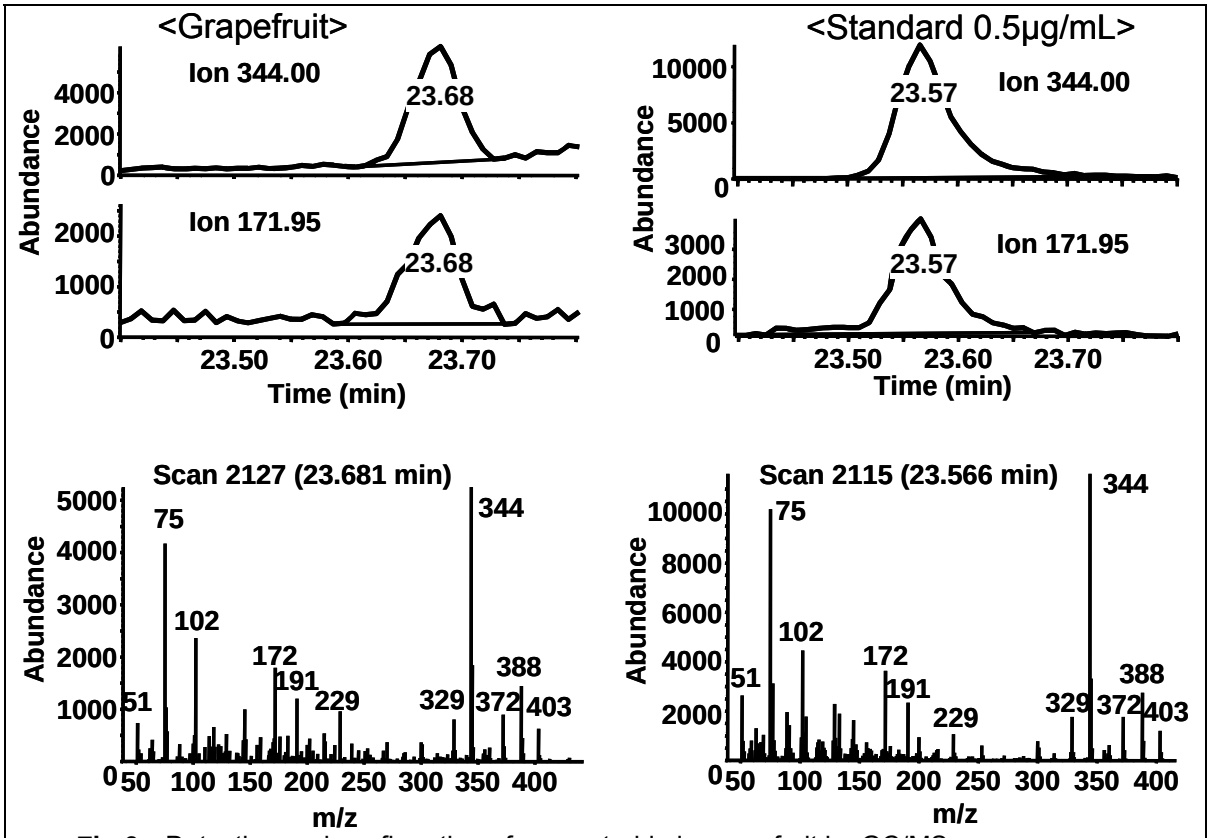


Fig.6 Detection and confirmation of azoxystrobin in grapefruit by GC/MS

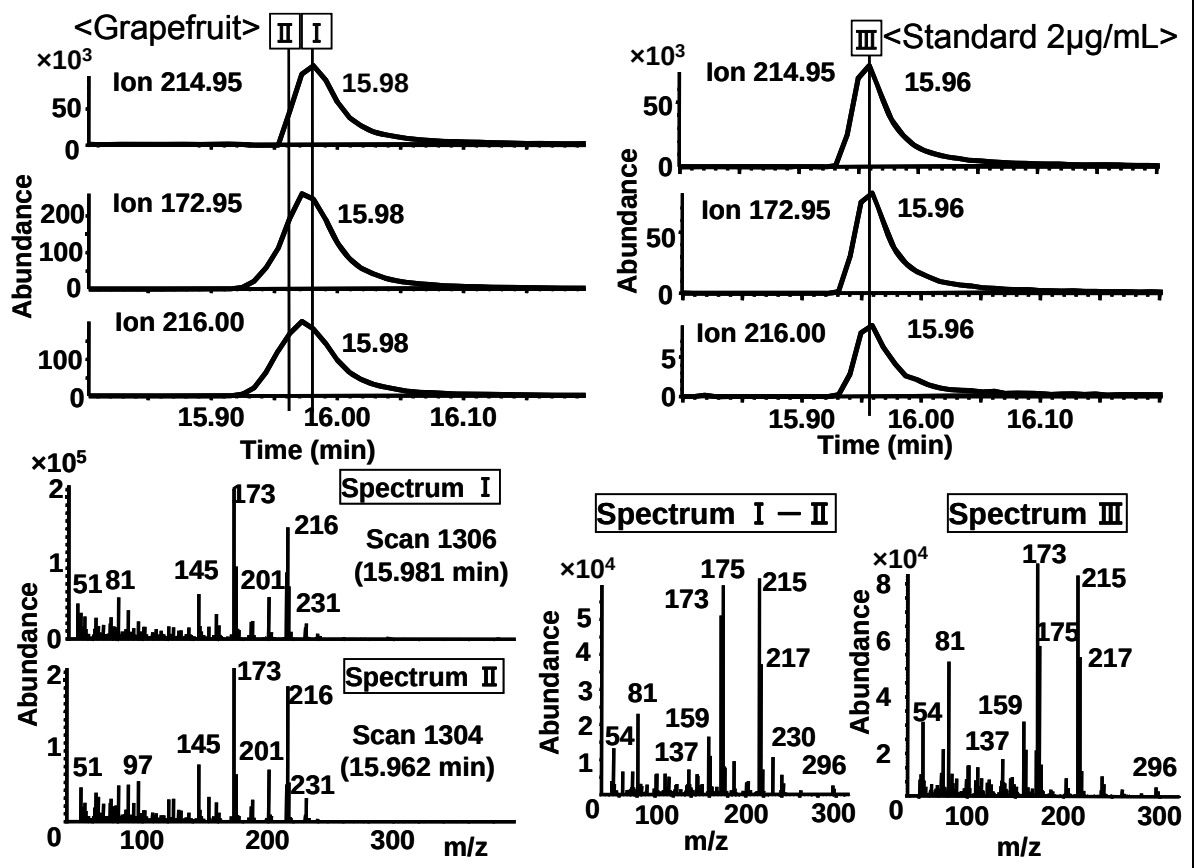


Fig.7 Detection and confirmation of imazalil in grapefruit by GC/MS

解析の効率化を図るために、あらかじめ各農薬の保持時間と特徴的な 2 種のフラグメントイオンの強度比を設定しておけば、これらが一致するピークが自動検出され、定量の自動化が可能である。しかし、食品分析では試料由来の妨害成分の影響で、保持時間や強度比に変動が起き、許容範囲（保持時間±0.05 分、強度比±20%）を超えると、自動検出できなくなる。そこで、確認のために、分析終了時に、対象とするすべての農薬について、イオンクロマトグラムを含むレポートを自動印刷させるマクロプログラムも開発した。

例えば Fig.6 は、保持時間に遅れが生じた例である。左にグレープフルーツから検出されたアゾキシストロビンのイオンクロマトグラムを示したが、右の標準溶液に比べて保持時間が約 0.1 分遅れていた。この場合、両ピークのマススペクトルを比較することで、アゾキシストロビンであることが確認できた。

次に Fig.7 に、イオンの強度比が一致しなかった例を示した。イオン 215 と 173 で示したイマザリルのクロマトグラムの形状および強度比が、左の検体（グレープフルーツ）と右の標準溶液とでは異なっていた。検体のピーク頂点でのマススペクトル（Ⅰ）では、イオン 215 よりもイオン 216 の強度が大きい値を示した。そこで、216 のイオンクロマトグラムを追加し、イオン 216 の妨害ピークを差し引いたマススペクトル（Ⅰ－Ⅱ）を取った。この結果、イマザリルの標準溶液のマススペクトル（Ⅲ）とほぼ一致し、イマザリルの存在が確認できた。

Fig.8 が、マクロプログラムにより自動印刷されたレポートの一部である。A4 用紙 1 枚に 10 農薬分ずつをコンパクトに印刷し、1 検体につき約 30 枚の印刷には 20~30 分を要したが、連続分析時の次の検体のデータ取り込み中には印刷を終えることができた。イオンクロマトグラムは通常、保持時間±0.2 分の範囲で抽出し、1 農薬分の記載内容を左上に示した。その中に、保持時間およびイオン強度比の一致を示す指標（ターゲットシグナルステータス）も表示した。これらの情報を基に、農薬の存在が疑われるピークについては、前述したように再解析を行い、同定の信頼性と定量の正確さを確保したが、その割合は全農薬の数%以内であった。したがって、この GC/MS、SCAN モードによる多成分一成分析法では、解析に要する時間を著しく短縮し、迅速かつ正確な定量が可能になった[6,7]。

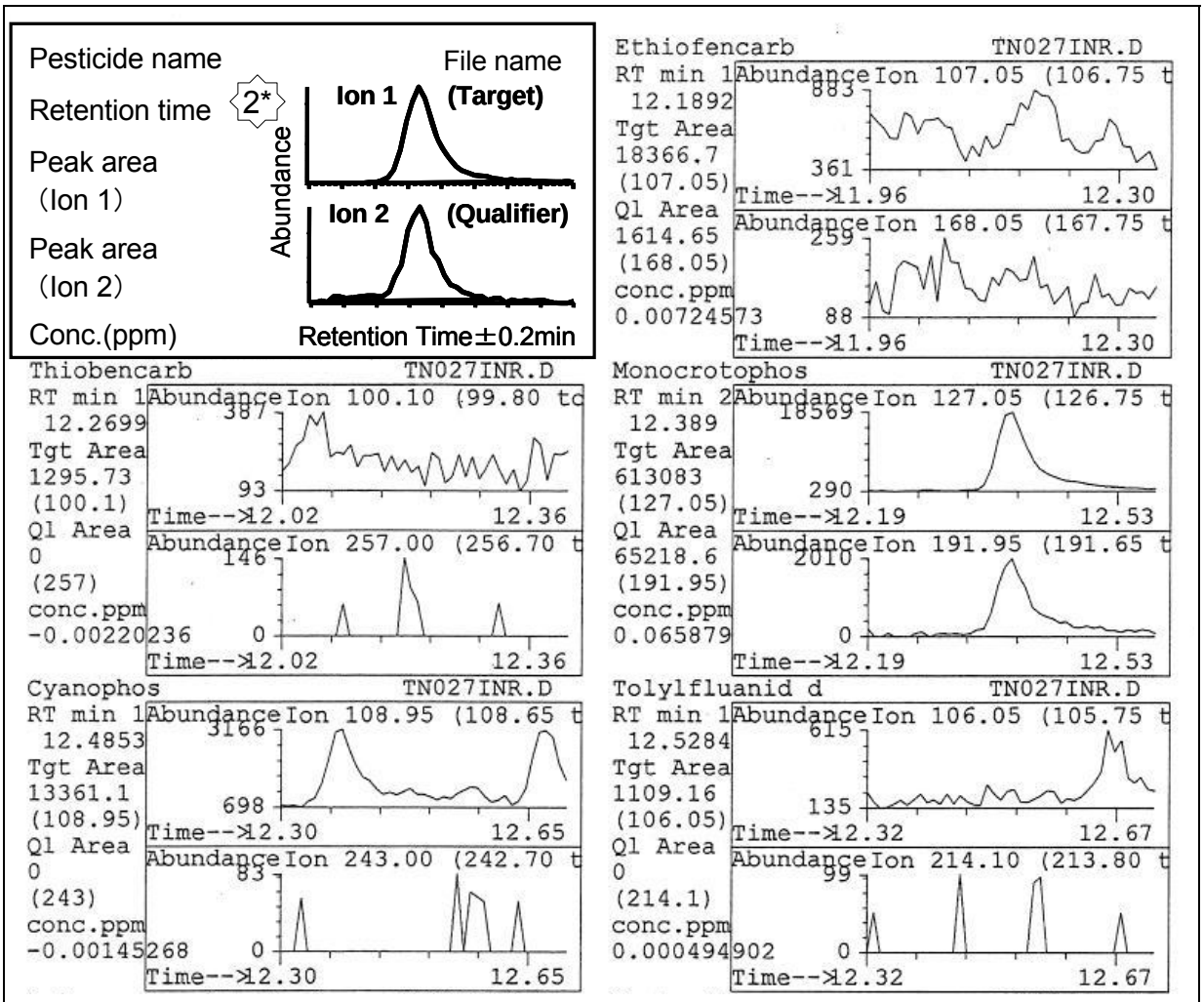


Fig.8 Ion chromatograms printed automatically according to the original macro program
*Target Signal Status (0:not found, 1:found but not qualified, 2:found and fully qualified)

第二節　SPE による試験溶液調製法の検討

固相抽出（SPE）用ミニカラムによる精製法を採用していた米国の CDFA 法[4)]と Luke Ⅱ法[5)] を参考にした。当時、毒性の強いジクロロメタンの排水規制が強化されたこともあり、ジクロロメタンを用いない CDFA 法のアセトニトリル抽出、ODS ミニカラム精製、塩析により溶媒層を分離する方法を採用した。アセトニトリルは他の極性溶媒に比べて、塩析による水層との分離が良好で、極性の高いアセフェート、メタミドホス等の抽出も可能であった。また、ODS 精製では極性の低い脂質等が除去された。こののち、CDFA 法では精製を加えずに、GC-FPD、GC-ELCD 分析を行っていたが、このままの試験溶液を GC/MS で分析した場合、特に脂肪酸のピークによる妨害が顕著であったので、Luke Ⅱ法で採用されていた陰イオン交換樹脂ミニカラムによる精製法を比較検討した[6)]。

【実験方法】

(1) SPE ミニカラム

ODS はアイソルート(1g、6mL、IST 社製)を用い、アセトニトリル 5mL を 2 回、水 5mL を 2 回負荷して調製した。PSA はアイソエルート(100mg、1mL、200mg、3mL および 500mg、3mL、IST 社製)を、SAX はボンドエルート(100mg、1mL、Varian 社製)を、NH_2 はセップパック(100mg、1mL、Waters 社製)を用い、*n*-ヘキサン-アセトン(1:1)混液 1~3mL を 2 回負荷して調製した。充てん剤の構造式を Table 3 に示した。

Table 3 Structural Formulas of SPE Sorbents

Non-polar		
ODS	Octadecyl	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{Si}}-C_{18}H_{37}$
Weak anion exchange		
PSA primary secondary amine	Ethylenediamine-*N*-propyl	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{Si}}-CH_2CH_2CH_2N(H)CH_2CH_2NH_2$
NH_2 primary amine	Aminopropyl	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{Si}}-CH_2CH_2CH_2NH_2$
Strong anion exchange		
SAX	Trimethylaminopropyl	
QMA quaternary amine		$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{Si}}-CH_2CH_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{+}{N}}}-CH_3$

(2) 試験溶液の調製法

CH_3CN Extraction
- Sample 25g
- CH_3CN 60mL
- homogenize for 3min
- filter with filter paper (No.5A)

ODS Purification
- pass through ODS(1g) cartridge

Salting-out
- shake eluate with NaCl 6g and 2M phosphate buffer／sat. brine soln. (pH7.0) 10mL
- collect CH_3CN layer 36mL (equivalent to sample 15g)
- add internal standard soln. (Triphenylphosphate 5ppm 0.15mL)
- dehydrate and evaporate
- adj. to 3mL with *n*-hexane-acetone(1:1)
- centrifuge for 5min

PSA Purification
- load 2mL aliquot on PSA(200mg) cartridge
- add *n*-hexane-acetone(1:1) 2mL×3
- collect all eluate and concentrate to near dryness
- adj. to 2mL with *n*-hexane-acetone(4:1) (equivalent to sample 5g/mL)

GC/MS analysis

Scheme 1 Sample preparation method for multi-pesticide residue analysis

試験溶液調製法の概略を Scheme 1 に示した。穀類、豆類等、水分含量の少ない試料には、水 20mL を加えて膨潤させてからアセトニトリル抽出を行った。また、柑橘類には中和を目的として、アセトニトリル抽出時に酢酸ナトリウム 3~5g を添加した。

GC へ注入する試験溶液の溶媒は、気化容積が小さい無極性の *n*-ヘキサンが使用しやすいが、極性の高いアセフェート、メタミドホス等の溶解性が低いため、*n*-ヘキサ

ンーアセトン(4:1)の混合溶媒を用い、2mL にメスアップした。この調製法で試験溶液中の試料濃度は、5g/mL となった。

【結果と考察】

(1) 陰イオン交換樹脂ミニカラムによる精製

Fig.9 に、試料抽出液（オレンジ、キュウリ、キャベツ、いんげん及び人参の混合液）を SAX、PSA および NH_2 ミニカラムで精製したときの TIC を示した。負荷および溶出には、いずれも *n*-ヘキサンーアセトン(1:1)の混合溶媒を用いた。精製前のもの及び SAX を通過させたものに、パルミチン酸(C16:0)およびリノール酸(C18:2)のピークが認められた。一方、PSA および NH_2 ではこれらの高級脂肪酸が除去できており、また、緑色の色素クロロフィルも除去できた。SAX では、色素の除去効果もなく、クロマトグラム上で精製効果はほとんど認められなかった。

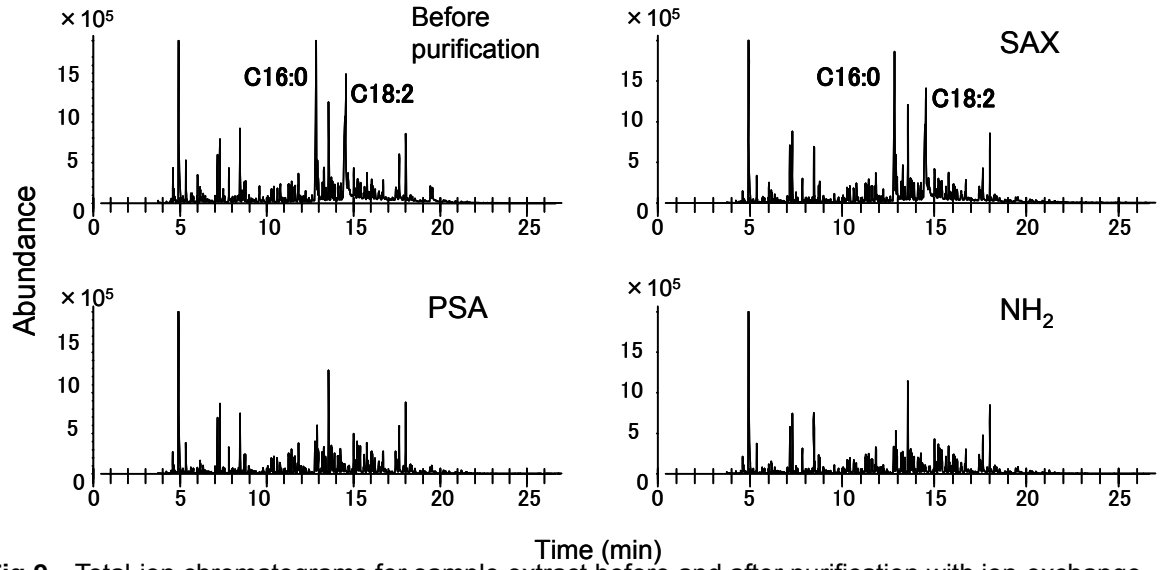


Fig.9 Total-ion chromatograms for sample extract before and after purification with ion-exchange cartridge SAX, PSA, NH_2

(2) PSA および NH_2 ミニカラムからの農薬回収率

PSA および NH_2 ミニカラム 100mg に農薬各 1μg を負荷し、負荷および溶出に、*n*-ヘキサンーアセトン(1:1)の混合溶媒を用いて回収率を検討した結果、大部分の農薬はこれらの充てん剤に吸着することなく、良好に回収された。Table 4 には、PSA と NH_2 との間に差が見られた農薬のみを示した。分子構造に酸アミド結合を有するアセフェート、トリクラミドは溶出が遅れる傾向があった。NH_2 を用いた場合、特にトリクラミドの回収率が低かったので、PSA ミニカラムを精製に用いることにした。なお、

脂肪酸等の妨害成分が過負荷になると精製が不十分となるため、実試料に用いる PSA ミニカラムの充てん量は、通常の野菜、果実では 200mg、脂肪酸含量の多い穀類、豆類等では 500mg とした。

Table 4 Elution Pattern of Pesticides from PSA and NH_2 Cartridge

	PSA (%)		NH_2 (%)	
Pesticide	first	second	first	second
Acephate	41.2	22.8	31.5	43.6
Propanil	79.4	0.0	61.1	0.0
Metribuzin	86.4	0.0	78.4	0.0
Dichlofluanid	61.6	0.0	42.1	0.0
Thiabendazole	80.8	0.0	66.8	0.0
Trichlamide	50.1	8.9	6.9	15.9
Vamidothion	93.2	0.0	73.2	0.0
Captafol	80.5	0.0	63.1	0.0

1μg of each pesticide was added to 100mg cartridge.
first : Add 2mL + Elute 1mL
second : Elute 2mL
Solvent for both addition and elution is *n*-hexane-acetone(1:1).

第三節　農薬分解物への適用と添加回収実験

N-トリハロメチルチオ系殺菌剤（キャプタン、カプタホール、ホルペット、ジクロフルアニド、トリルフルアニド）は、試料の磨砕均一化時に植物成分に含まれる SH 基との反応で、トリハロメチルチオ基が脱離することが知られており、分解を防ぐために、磨砕均一化時にリン酸あるいは塩酸を加えるのが個別分析を行うときの常法になっている[48]。しかし、多成分一斉分析法では、広範囲の農薬を抽出するために、液性は中性付近を保っているので、生成される分解物を同時に定量することを試みた。なお、これらの分解物は、Fig.3 に示した GC 分析時に生じる分解物と同一である。

また、農薬散布後、植物体内で生成される代謝物が毒性を保持している場合、最近では、親化合物とその代謝物の合計濃度に対して基準値が設定されるようになってきた。そこで、それらの代謝物の標準品も入手して、同時定量性を検討した[9]。

【実験方法】

(1) 試薬

ジクロフルアニドの分解物である *N',N'*-ジメチル-*N*-フェニルスルホニルジアミドとトリルフルアニドの分解物である *N',N'*-ジメチル-*N*-*p*-トリルスルホニルジアミドは、林純薬工業㈱に合成を依頼した。

(2) 添加回収実験

農薬および代謝物（抽出操作中に生成される分解物を含む）数十種ずつを、農産物の代表例として選出した玄米、レモン及びほうれんそうの 3 種に、0.1ppm 添加し、Scheme 1 に従って分析した。

(3) *N*-トリハロメチルチオ系殺菌剤の分解率の検討

N-トリハロメチルチオ系殺菌剤をキャベツ、かぼちゃ、ほうれんそう、玄米およびキウイに 0.2ppm 添加し、Scheme 1 に従って分析した場合の親化合物の回収率、ならびに分解物の生成率を求めた。また、GC/MS 分析中の農産物成分との共存による分解性を検討するため、GC/MS 分析用に精製した農産物の試験溶液に、農薬の標準溶液を添加(終濃度 1μg/mL)して分析し、農薬および分解物の標準溶液単独で GC/MS 分析した場合と比較した。

【結果と考察】

(1) 添加回収実験

Table 5 に、有機リン系農薬 55 種、有機塩素系農薬 21 種、*N*-メチルカーバメイト系農薬 15 種、含窒素系農薬 108 種、ピレスロイド系農薬 22 種、及びその他の農薬 11 種、合計 232 種農薬の添加回収実験の結果を示した。

Table 5 Recoveries of Pesticides Added to Agricultural Products

Pesticide (0.1ppm added)	Recovery (Mean (%) (%RSD), n=3)					
	Brown rice		Lemon		Spinach	
Organophosphorus pesticides						
Acephate	81.3	(10.0)	51.9	(5.8)	58.8	(9.6)
Azinphosmethyl	130.2	(3.2)	72.2	(3.3)	107.7	(7.5)
Butamifos	101.3	(5.3)	104.3	(8.8)	103.5	(2.9)
Cadusafos	97.3	(6.6)	78.2	(5.4)	88.2	(2.9)
Carbophenothion	96.1	(4.1)	103.7	(5.3)	96.5	(2.5)
Chlorfenvinphos	101.6	(4.8)	105.4	(3.2)	103.6	(2.7)
Chlorpyrifos	93.8	(3.0)	93.5	(4.8)	106.9	(0.1)
Chlorpyrifosmethyl	91.4	(5.0)	92.0	(3.4)	87.6	(3.2)
Cyanofenphos	96.4	(5.5)	104.1	(5.1)	100.1	(3.5)
Cyanophos	105.1	(5.6)	112.2	(4.5)	95.4	(1.8)
Demeton-*S*-methyl	119.8	(5.2)	104.4	(8.7)	24.0	(36.9)
Diazinon	101.5	(1.7)	91.7	(6.7)	110.8	(1.8)
Dichlorvos	67.5	(3.7)	97.8	(5.5)	63.9	(2.6)
Dimethoate	95.5	(8.7)	102.9	(0.8)	104.0	(3.0)
Dimethylvinphos	100.8	(9.5)	104.2	(6.5)	103.1	(2.9)
Edifenphos	96.1	(5.5)	98.5	(3.6)	123.8	(2.9)
EPN	113.0	(3.3)	113.5	(7.6)	139.5	(6.3)
Ethion	90.6	(4.0)	100.2	(8.1)	92.4	(2.5)
Ethoprophos	96.3	(5.9)	94.0	(4.2)	104.4	(3.0)
Etrimfos	103.8	(0.6)	96.1	(4.8)	110.4	(0.6)
Fenitrothion	94.1	(4.2)	98.3	(4.8)	116.4	(0.7)
Fensulfothion	100.3	(0.6)	102.8	(4.6)	129.3	(1.6)
Fenthion	94.7	(2.6)	108.8	(6.3)	92.6	(1.9)
Fonofos	95.5	(3.6)	90.6	(5.4)	102.6	(3.3)
Fosthiazate	103.6	(8.5)	104.9	(3.5)	98.2	(0.9)
Iprobenfos	95.0	(4.3)	100.1	(3.0)	105.1	(1.1)

Table 5 Recoveries of Pesticides Added to Agricultural Products

Pesticide (0.1ppm added)	Recovery (Mean (%) (%RSD), n=3) Brown rice			Lemon			Spinach		
Isofenphos	98.7	(	2.5)	100.4	(	4.6)	91.2	(	1.9)
Isoxathion	101.2	(	5.8)	114.4	(	3.3)	127.8	(	3.1)
Malathion	98.2	(	1.1)	97.2	(	1.8)	107.2	(	2.3)
Methacrifos	103.3	(	4.6)	96.3	(	7.3)	89.2	(	0.7)
Methamidophos	73.5	(	8.3)	64.3	(	4.3)	66.4	(	5.6)
Methidathion	115.5	(	3.4)	97.3	(	1.8)	111.5	(	1.5)
Monocrotophos	92.5	(	2.8)	81.1	(	7.8)	94.1	(	1.3)
Naled	65.4	(	11.3)	62.2	(	8.6)	60.7	(	1.1)
Omethoate	127.6	(	6.9)	95.7	(	3.0)	104.5	(	8.6)
Parathion	101.3	(	3.1)	120.5	(	2.4)	113.0	(	1.5)
Parathionmethyl	103.9	(	4.4)	100.2	(	2.7)	111.4	(	2.0)
Phenthoate	93.8	(	1.9)	95.1	(	6.1)	100.4	(	2.1)
Phorate	82.3	(	6.7)	117.7	(	3.3)	79.7	(	10.6)
Phosalone	122.0	(	6.6)	111.6	(	4.5)	122.3	(	1.0)
Phosmet	99.5	(	2.5)	86.9	(	8.1)	122.2	(	2.1)
Phosphamidon	112.2	(	3.5)	109.0	(	3.9)	83.4	(	6.5)
Phoxim	100.8	(	9.1)	101.8	(	6.4)	92.4	(	4.0)
Pirimiphosmethyl	93.3	(	1.1)	93.5	(	3.8)	107.1	(	2.3)
Profenofos	88.9	(	5.3)	95.0	(	8.2)	95.6	(	3.6)
Prothiofos	85.7	(	3.0)	92.3	(	4.8)	103.0	(	1.6)
Pyraclofos	110.9	(	3.4)	110.8	(	2.7)	124.4	(	2.9)
Quinalphos	101.1	(	1.6)	98.8	(	4.9)	102.1	(	1.6)
Terbufos	94.1	(	1.6)	88.9	(	4.2)	94.1	(	2.5)
Tetrachlorvinphos	87.5	(	4.8)	86.5	(	4.7)	100.0	(	1.8)
Thiometon	90.2	(	4.4)	91.9	(	2.5)	55.8	(	11.5)
Tolclofosmethyl	95.7	(	2.9)	91.0	(	5.0)	96.8	(	6.6)
Triazophos	98.1	(	5.5)	98.6	(	4.0)	111.9	(	1.9)
Trichlorfon	113.3	(	7.1)	———			92.7	(	7.2)
Vamidothion	84.5	(	4.2)	85.3	(	5.8)	90.9	(	4.7)
Organochlorine pesticides									
Aldrin	70.5	(	5.8)	74.9	(	7.4)	79.2	(	3.1)
α-BHC	96.5	(	3.8)	66.4	(	3.9)	82.2	(	2.5)
β-BHC	95.6	(	3.6)	72.2	(	7.0)	67.9	(	6.8)
γ-BHC	88.3	(	3.1)	105.2	(	3.5)	103.1	(	4.2)
δ-BHC	73.9	(	8.4)	75.2	(	6.3)	86.6	(	8.9)
Captafol	48.2	(	12.7)	39.1	(	22.3)	49.2	(	25.9)
Captan	67.7	(	16.6)	82.7	(	6.5)	75.1	(	7.2)
Chlordane	79.3	(	2.9)	97.7	(	2.7)	89.3	(	2.0)
Chlorobenzilate	100.0	(	3.6)	99.4	(	5.8)	109.3	(	0.8)
p,p'-DDT	80.3	(	3.3)	94.1	(	3.5)	95.2	(	4.7)
o,p'-DDT	70.1	(	1.5)	98.9	(	4.2)	79.4	(	4.3)
Dicofol	94.0	(	2.3)	100.3	(	7.0)	102.8	(	1.3)
Dieldrin	87.6	(	1.9)	77.5	(	2.1)	113.6	(	2.1)
α-Endosulfan	78.5	(	1.7)	88.7	(	6.2)	93.2	(	4.3)
β-Endosulfan	102.4	(	8.6)	86.4	(	4.9)	98.0	(	0.3)
Endrin	86.1	(	3.4)	91.4	(	3.2)	100.0	(	2.9)
Folpet	67.5	(	6.4)	90.2	(	12.0)	52.4	(	10.3)
Heptachlor	83.0	(	6.4)	87.1	(	5.5)	90.8	(	3.2)
Heptachlor epoxide	93.8	(	2.1)	87.3	(	6.1)	99.2	(	2.5)

Table 5 Recoveries of Pesticides Added to Agricultural Products

Pesticide (0.1ppm added)	Recovery (Mean (%) (%RSD), n=3) Brown rice		Lemon		Spinach	
Hexachlorobenzene	44.7	(14.5)	77.2	(4.3)	49.3	(5.0)
Indanofan	94.0	(2.1)	97.7	(2.7)	101.5	(4.0)
Methoxychlor	97.4	(3.9)	108.5	(3.2)	97.7	(1.6)
Mirex	39.5	(3.3)	77.2	(4.0)	52.1	(5.0)
Nonachlor	74.2	(5.6)	91.7	(2.4)	94.5	(11.4)
Phthalide	107.0	(5.4)	116.1	(3.7)	99.3	(1.7)
Quintozene	72.9	(2.8)	92.8	(7.2)	82.2	(3.2)
N-methylcarbamate pesticides						
Aldicarb	112.3	(0.4)	91.1	(3.7)	93.2	(3.9)
Bendiocarb	71.1	(9.7)	106.8	(3.6)	103.6	(3.1)
Carbaryl	85.5	(18.5)	97.9	(5.4)	88.9	(2.2)
Carbofuran	72.3	(11.5)	96.3	(3.2)	98.2	(5.8)
Ethiofencarb	53.1	(14.9)	68.5	(2.9)	22.6	(39.4)
Fenobucarb	98.1	(4.0)	97.3	(8.2)	101.9	(2.2)
Isoprocarb	94.8	(4.6)	71.9	(5.5)	97.8	(4.1)
Methiocarb	68.8	(16.5)	100.0	(1.6)	96.9	(5.1)
Methomyl	108.1	(8.4)	81.4	(4.2)	118.6	(4.9)
Metolcarb	91.2	(7.4)	94.9	(1.5)	95.0	(1.7)
Oxamyl	73.5	(8.3)	12.0	(173.2)	44.8	(27.2)
Propoxur	86.2	(6.1)	102.6	(5.8)	106.2	(1.2)
Terbucarb(MBPMC)	91.5	(1.9)	97.3	(0.9)	91.5	(2.0)
XMC	98.0	(0.7)	75.8	(3.4)	93.6	(2.3)
Xylylcarb(MPMC)	116.7	(2.0)	119.6	(5.8)	117.9	(2.1)
Organonitrogen pesticides						
Acetamiprid	106.0	(2.8)	87.6	(2.2)	112.4	(5.5)
Acibenzolar-S-methyl	93.9	(4.7)	90.5	(3.7)	91.2	(11.8)
Alachlor	95.8	(1.9)	96.6	(2.3)	96.5	(3.0)
Atrazine	115.3	(0.7)	111.1	(1.2)	100.4	(4.7)
Azoxystrobin	126.1	(9.6)	78.4	(6.0)	107.5	(5.2)
Bifenox	170.2	(1.4)	134.6	(7.4)	224.0	(4.0)
Bitertanol	103.4	(4.6)	114.6	(4.3)	128.1	(2.5)
Bromacil	114.5	(2.3)	92.5	(29.1)	125.9	(4.0)
Buprofezin	89.5	(1.8)	94.6	(4.7)	105.4	(0.7)
Butachlor	89.0	(4.4)	98.9	(9.4)	91.2	(2.8)
Butylate	99.3	(9.9)	78.9	(3.7)	76.8	(3.7)
Cafenstrole	93.6	(4.3)	80.5	(8.0)	98.1	(0.8)
Carpropamid	104.3	(8.4)	86.2	(11.9)	100.4	(4.6)
Chlomethoxyfen	180.3	(11.7)	173.5	(4.8)	183.8	(3.3)
Chlorfenapyr	87.1	(2.5)	88.4	(3.8)	96.4	(5.6)
Chlornitrofen	126.6	(2.2)	113.1	(4.4)	131.3	(5.9)
Chlorpropham	92.4	(1.3)	87.6	(4.5)	100.9	(0.8)
Clethodim	99.1	(10.6)	110.6	(12.7)	38.8	(20.1)
Clofentezine	67.1	(1.2)	64.9	(3.0)	71.7	(3.9)
Cyanazine	80.8	(10.9)	82.0	(5.6)	99.0	(7.2)
Cyhalofopbutyl	105.8	(3.4)	102.3	(4.0)	104.3	(1.4)
Cyproconazole	108.4	(2.7)	98.2	(4.8)	109.2	(3.3)
Cyprodinil	89.7	(3.6)	82.9	(9.7)	94.0	(8.0)
Desmedipham	105.2	(5.0)	95.0	(4.2)	104.5	(8.2)
Dichlofluanid	35.1	(5.1)	52.4	(11.5)	52.2	(22.6)

Table 5 Recoveries of Pesticides Added to Agricultural Products

Pesticide	Recovery (Mean (%) (%RSD), n=3)					
(0.1ppm added)	Brown rice		Lemon		Spinach	
Diclocymet	119.4	(6.1)	108.3	(1.5)	112.3	(3.6)
Diethofencarb	53.4	(14.4)	80.6	(2.5)	60.9	(0.8)
Diethyltoluamide	102.0	(8.0)	93.7	(9.0)	93.5	(3.3)
Difenoconazole	104.4	(7.5)	117.8	(7.1)	115.4	(2.6)
Diflufenican	97.3	(1.4)	105.4	(5.6)	106.0	(3.6)
Dimethenamid	90.4	(3.2)	94.8	(3.4)	91.6	(0.5)
Dimetomorph	142.4	(1.7)	99.1	(5.2)	160.4	(5.8)
Diphenamid	97.7	(3.3)	114.0	(1.8)	111.2	(1.3)
Diphenylamine	129.4	(10.0)	107.6	(2.7)	99.5	(1.9)
EPTC	125.2	(11.5)	88.2	(5.4)	90.9	(5.1)
Esprocarb	94.0	(4.9)	96.6	(4.6)	102.7	(1.8)
Ethoxyquin	44.1	(17.7)	29.2	(28.4)	118.3	(9.1)
Ethychlozate	124.9	(5.9)	117.5	(8.7)	133.0	(7.7)
Etobenzanid	179.5	(4.2)	169.4	(2.1)	156.3	(1.2)
Etoxazole	91.6	(5.1)	89.7	(2.0)	92.2	(9.3)
Famoxadone	119.7	(2.5)	77.0	(19.6)	113.2	(2.8)
Fenarimol	108.2	(6.5)	91.2	(4.5)	111.4	(1.2)
Fenoxapropethyl	121.2	(3.3)	118.9	(0.6)	118.8	(2.7)
Fipronil	97.9	(3.1)	106.3	(10.2)	108.8	(2.9)
Fludioxonil	93.3	(0.7)	104.3	(7.7)	100.2	(1.7)
Flumioxazin	142.7	(2.1)	94.0	(8.0)	136.2	(2.3)
Flusilazole	100.7	(5.9)	100.2	(0.8)	102.8	(2.8)
Flutolanil	105.1	(4.0)	106.1	(3.1)	135.6	(0.8)
Furametpyr	83.9	(1.1)	102.1	(3.4)	99.2	(1.1)
Hexaconazole	99.4	(2.5)	138.3	(2.5)	119.5	(5.1)
Imazalil	86.8	(6.8)	76.5	(7.0)	88.3	(0.8)
Imibenconazole	141.5	(4.7)	137.8	(10.1)	126.7	(2.1)
Iprodione	92.3	(9.1)	82.2	(5.3)	99.6	(2.2)
Kresoximmethyl	90.7	(2.4)	106.5	(4.2)	92.0	(4.2)
Lenacil	111.1	(3.1)	92.4	(3.9)	110.7	(0.9)
Mefenacet	108.7	(2.7)	104.0	(3.8)	121.7	(1.9)
Mepanipyrim	112.5	(3.2)	115.5	(2.9)	121.6	(1.5)
Mepronil	103.5	(1.8)	101.4	(5.6)	116.6	(1.6)
Methabenzthiazuron	130.1	(5.2)	135.8	(7.2)	116.7	(3.9)
Metolachlor	104.6	(1.9)	97.5	(3.7)	99.8	(2.5)
Metribuzin	72.6	(4.8)	84.2	(2.5)	87.5	(2.3)
Myclobutanil	105.6	(5.7)	82.1	(8.1)	109.4	(0.4)
Nitrofen	104.0	(2.4)	163.6	(4.8)	145.6	(4.6)
Paclobutrazol	104.7	(9.8)	108.5	(8.2)	96.8	(1.1)
Penconazole	87.0	(2.4)	100.7	(3.5)	91.0	(4.1)
Pencycuron	149.6	(10.0)	126.1	(9.0)	128.3	(2.5)
Pendimethalin	92.9	(2.2)	96.4	(4.5)	114.9	(0.8)
Pentoxazone	111.7	(11.1)	93.3	(2.3)	99.3	(7.0)
Pirimicarb	96.7	(1.3)	94.2	(2.4)	101.6	(0.6)
Pretilachlor	101.4	(2.9)	98.2	(4.6)	109.6	(2.0)
Prochloraz	101.0	(10.6)	64.9	(20.8)	91.1	(4.8)
Procymidone	99.2	(0.9)	95.6	(2.0)	97.7	(2.2)
Propamocarb	89.6	(2.6)	30.6	(14.2)	92.2	(6.0)
Propanil	102.5	(1.5)	88.1	(5.2)	100.2	(6.0)

Table 5 Recoveries of Pesticides Added to Agricultural Products

Pesticide (0.1ppm added)	Recovery (Mean (%) (%RSD), n=3) Brown rice		Lemon		Spinach	
Propiconazole	93.1	(2.4)	88.2	(5.4)	107.6	(2.1)
Propyzamide	105.1	(2.9)	111.6	(2.8)	109.6	(2.4)
Pymetrozine	76.5	(11.6)	27.5	(9.9)	55.5	(17.5)
Pyraflufenethyl	101.6	(3.8)	110.2	(1.7)	105.9	(0.2)
Pyrazoxyfen	116.9	(3.6)	131.6	(4.7)	152.5	(2.9)
Pyributicarb	89.6	(1.9)	101.0	(4.2)	96.2	(1.9)
Pyridaben	121.5	(0.9)	105.3	(5.4)	121.9	(1.6)
Pyrifenox	97.0	(6.6)	89.4	(6.1)	86.3	(3.1)
Pyrimethanil	97.2	(3.6)	103.7	(1.4)	91.3	(2.6)
Pyrimidifen	83.6	(0.8)	98.2	(3.2)	92.0	(1.0)
Pyriminobacmethyl Z	93.4	(2.6)	97.1	(4.4)	100.0	(1.2)
Pyriminobacmethyl E	94.3	(3.2)	97.9	(3.7)	99.0	(2.4)
Pyriproxyfen	98.7	(1.3)	101.2	(1.3)	102.3	(1.0)
Quizalofopethyl	118.1	(9.8)	101.1	(3.7)	104.4	(9.7)
Simazine	114.9	(2.1)	129.6	(1.8)	115.8	(5.0)
Simetryn	103.9	(3.9)	104.6	(1.9)	102.3	(2.4)
Swep	87.4	(2.2)	107.8	(4.6)	102.3	(0.8)
Tebuconazole	141.4	(6.9)	116.0	(4.5)	135.5	(1.4)
Tebufenozide	100.6	(6.9)	105.7	(8.6)	95.0	(2.3)
Tebufenpyrad	94.6	(5.8)	99.0	(6.4)	93.9	(2.1)
Tetraconazole	100.6	(4.3)	91.2	(9.3)	99.7	(9.7)
Terbacil	88.5	(10.4)	81.4	(14.4)	98.6	(8.9)
Thenylchlor	100.5	(6.9)	100.0	(6.0)	102.2	(1.7)
Thiabendazole	94.9	(2.8)	72.9	(4.2)	104.0	(2.0)
Thifluzamide	96.3	(3.1)	117.7	(6.4)	101.1	(4.2)
Thiobencarb	98.1	(2.6)	95.9	(5.6)	103.9	(1.0)
Tolylfluanid	58.7	(7.8)	83.7	(7.9)	41.0	(9.4)
Triadimefon	101.6	(4.4)	99.8	(8.8)	105.0	(2.9)
Triadimenol	147.5	(3.7)	108.8	(4.0)	138.3	(1.0)
Trichlamide	76.9	(13.6)	109.7	(3.4)	122.1	(2.6)
Tricyclazole	108.0	(3.2)	75.0	(6.0)	86.1	(1.1)
Triflumizole	86.7	(6.0)	94.7	(10.3)	90.7	(8.3)
Trifluralin	80.9	(6.4)	94.3	(5.4)	89.3	(1.3)
Uniconazole P	97.9	(1.0)	135.4	(7.5)	110.3	(5.7)
Vinclozolin	119.2	(6.0)	97.2	(2.2)	117.3	(3.0)
Pyrethroid pesticides						
Acrinathrin	108.5	(1.9)	105.1	(4.6)	105.2	(3.4)
Allethrin	92.8	(6.4)	100.2	(1.7)	91.3	(2.3)
Bifenthrin	68.4	(2.1)	98.8	(4.2)	87.4	(2.1)
Bioresmethrin	68.9	(0.9)	67.2	(4.3)	31.2	(8.8)
Cyfluthrin	97.4	(5.3)	121.8	(4.6)	134.3	(3.4)
Cyhalothrin	97.1	(3.9)	109.0	(1.7)	123.6	(2.3)
Cypermethrin	85.0	(4.5)	126.9	(4.2)	124.4	(2.1)
Deltamethrin+Tralomethrin	88.6	(4.6)	116.7	(4.3)	114.9	(8.8)
Etofenprox	77.9	(2.7)	103.6	(4.9)	81.8	(4.8)
Fenpropathrin	94.6	(1.4)	101.5	(3.1)	92.6	(2.6)
Fenvalerate	89.3	(3.9)	108.3	(6.6)	115.5	(1.9)
Flucythrinate	109.0	(4.7)	119.7	(3.2)	124.3	(2.7)
Fluvalinate	82.1	(9.5)	136.0	(8.0)	128.5	(2.3)

Table 5 Recoveries of Pesticides Added to Agricultural Products

Pesticide (0.1ppm added)	Recovery (Mean (%) (%RSD), n=3) Brown rice			Lemon			Spinach		
Halfenprox	59.2	(	1.0)	94.7	(	6.7)	66.2	(	4.1)
Imiprothrin	145.0	(	0.7)	105.0	(	3.0)	121.0	(	2.0)
Permethrin	120.4	(	5.8)	103.5	(	7.9)	119.9	(	3.2)
Phenothrin	98.2	(	4.2)	111.6	(	2.5)	97.5	(	4.9)
Pyrethrins	127.0	(	7.4)	127.2	(	8.1)	150.1	(	5.0)
Silafluofen	51.9	(	6.9)	116.7	(	1.1)	70.4	(	1.7)
Tefluthrin	82.9	(	4.1)	88.3	(	2.6)	71.5	(	5.8)
Tetramethrin	99.7	(	0.8)	113.3	(	2.4)	103.3	(	2.9)
Other pesticides									
Benfuresate	102.3	(	6.9)	105.6	(	4.2)	102.0	(	2.6)
Bromopropylate	107.4	(	3.6)	116.5	(	1.2)	110.9	(	1.9)
Cinmethylin	88.9	(	7.4)	87.6	(	5.5)	84.6	(	4.4)
Dimethipin	85.7	(	1.7)	91.1	(	7.7)	105.1	(	2.1)
Diphenyl	106.7	(	21.4)	131.7	(	7.0)	112.0	(	9.3)
Isoprothiolane	98.4	(	1.1)	98.1	(	3.8)	104.5	(	1.8)
Methoprene	95.5	(	7.3)	110.8	(	5.4)	100.8	(	6.9)
Phenothiol	93.9	(	2.0)	104.1	(	4.0)	97.6	(	2.8)
o-Phenylphenol	96.2	(	5.8)	96.1	(	5.5)	94.7	(	3.6)
Piperonyl butoxide	98.4	(	2.2)	108.2	(	1.8)	99.7	(	0.7)
Propargite	88.9	(	4.1)	93.5	(	8.0)	89.8	(	3.5)

ナレドは、農産物の存在下で分解が促進され、ジクロルボスとして検出されたため、換算して回収率を求めた。トリクロルホンは一部ジクロルボスとして検出されたので、回収率は合算して求めた。ペンシクロンは農産物の共存で GC 分析中の分解が抑制される傾向にあり、親ピークから求めた回収率はやや高い値になった。デルタメトリンと GC 分析中にデルタメトリンに変化するトラロメトリンは同時に添加したため、回収率は合計値で算出した。分解しやすい 5 種の *N*-トリハロメチルチオ系殺菌剤は、特にほうれんそうにおいて 50%前後と低い回収率を示した。同様に、デメトン-S-メチル、クレトジム、エチオフェンカルブ、およびビオレスメトリンの回収率も、ほうれんそうで特に低く、抽出操作中の酸化や食品成分との反応が予想された。また、エトキシキンも反応性が高く、米とレモンで回収率が低下した。低極性のヘキサクロロベンゼンとマイレックスは、ODS ミニカラムへの吸着が、低回収率の原因と考えられた。極性の高いアセフェート、プロパモカルブおよびピメトロジンは、農産物の共存で保持時間が遅れ、ピークがテーリングし、回収率も低くなった。また、オキサミルを始め、特徴的なフラグメントイオンが低質量のものは、妨害ピークの影響を受けやすく、回収率のばらつきも大きく、定量が困難になる場合があった。

さらに、キャピラリーカラムを用いた微量分析では、注入口やカラムへの吸着の影

響を受けやすく、試料由来の妨害成分等が共存する方が目的物質の吸着が抑制されるという現象も良くみられ、マトリックス効果と言われている[49]。このため、吸着しやすい農薬では、マトリックス効果のない標準溶液のピークの方が、吸着のためピーク面積が小さくなり、回収率が 100%を超える場合があり、ビフェノックス、クロメトキシフェン、ジメトモルフ、エトベンザニドおよびニトロフェンには、この現象が顕著にみられた。正確な定量には、標準溶液に農薬を含有しない試料の試験溶液を添加する必要がある。

スクリーニング検査では回収率の許容範囲を 50~140%としたが、大部分の農薬はこの条件を満たしていた。なお、実試料の分析において、基準値超過が疑われる場合は、その農産物-農薬の組み合わせで添加回収実験を実施するとともに、告示分析法も併用して、平均回収率 70~120%、相対標準偏差 20%未満で再現性のある結果が得られていることを確認した。

Table 6 Recoveries of Metabolites of Pesticides Added to Agricultural Products

Pesticide metabolites (0.1ppm added)	Recovery (Mean (%) (%RSD), n=3)					
	Brown rice		Lemon		Spinach	
Tetrahydrophthalimide	115.3	(3.7)	――――		112.1	(3.8)
Phthalimide	89.7	(5.2)	――――		96.7	(0.9)
Dichlofluanid Deg.	117.8	(2.2)	116.2	(5.6)	117.8	(0.7)
Tolylfluanid Deg.	97.5	(5.1)	94.1	(3.3)	100.8	(1.5)
4,4'-Dichlorobenzophenone	101.4	(2.8)	125.2	(2.7)	105.6	(2.5)
Diazinon oxon	95.4	(5.3)	114.6	(5.9)	94.2	(2.2)
Parathionmethyl oxon	123.8	(3.6)	98.8	(5.6)	112.7	(5.4)
Fenitrothion oxon	122.5	(5.7)	110.9	(2.6)	112.1	(1.3)
Malathion oxon	104.9	(4.5)	99.3	(7.5)	97.1	(2.4)
Parathion oxon	107.7	(2.9)	104.3	(12.8)	110.5	(1.9)
Isofenphos oxon	103.1	(6.1)	109.5	(9.4)	105.1	(4.4)
Prothiofos oxon	95.1	(4.3)	95.6	(3.3)	97.8	(1.8)
Isoxathion oxon	117.5	(8.5)	129.4	(7.3)	114.2	(2.6)
EPN oxon	101.4	(3.5)	76.2	(6.5)	99.1	(5.3)
Demeton-*S*-methyl sulfone	90.7	(3.4)	73.9	(7.6)	78.3	(3.6)
p,p'-DDD	90.9	(3.8)	94.0	(5.5)	103.1	(0.9)
p,p'-DDE	75.8	(5.3)	90.3	(9.0)	92.0	(1.2)
Endosulfan sulfate	88.1	(3.0)	70.3	(4.2)	90.1	(2.0)
Oxychlordane	72.3	(4.4)	89.5	(4.0)	73.6	(4.6)
Furametpyr Met.	90.6	(1.4)	63.4	(16.1)	90.0	(8.9)
Imazalil Met.	90.1	(0.7)	93.7	(11.5)	92.1	(3.6)
Iprodione Met.	118.4	(11.3)	113.0	(7.2)	110.6	(5.3)
Mepanipyrim Met.	93.9	(3.7)	100.8	(5.1)	103.2	(5.7)
Triflumizole Met.	98.3	(3.6)	96.6	(2.2)	108.2	(6.0)
Imibenconazole desbenzyl	109.3	(7.0)	105.6	(5.1)	130.3	(5.0)
2,4-Dichloroaniline	82.3	(3.2)	42.4	(18.9)	49.1	(24.1)

Deg.: Degradation product, Met.: Metabolite.

Table 6 に、*N*-トリハロメチルチオ系殺菌剤の分解物、ジコホールの代謝物、有機リン系農薬の代謝物（スルホン体およびオキソン体）等 26 種の回収率を示した。キャプタン、カプタホールおよびホルペットの分解物が、レモンでは妨害ピークと完全に重なり定量できなかった。また、イミベンコナゾールの代謝物である 2,4-ジクロロアニリンの回収率がやや低かった。その他の農薬代謝物についてはほぼ良好な回収率が得られた。これらの代謝物は、親化合物との同時分析が可能であり、抽出操作中に分解物に変化した場合も定量できることがわかった。

(2) *N*-トリハロメチルチオ系殺菌剤の分解率の検討

Table 7 に、*N*-トリハロメチルチオ系殺菌剤を農産物に添加したときの、親化合物の回収率および分解物の生成率を示した。対照として、精製水 25mL に添加した場合には、すべて親化合物のまま回収された。キャベツに添加した場合には、親化合物は完全に消失し、代わって分解物としての回収率が 80~108%となった。かぼちゃに添加した場合には、分解物としての回収率が 39~81%となり、親化合物と分解物の合計回収率は 94~110%となった。これらの分解しやすい農薬の分解率は、農産物の種類、あるいは個々の検体ごとの影響を受けて、変動することが予想される。しかし、親化合物と分解物の合計回収率は、キウイでホルペットが 67%とやや低かったのを除くと、Table 7 に示した 5 種の農産物全体で 73~110%となり、親化合物の消失分が分解物としてほぼ定量的に検出できた。

Table 7 Recoveries and Degradation Ratios of Pesticides Added to Agricultural Products (n=3)

	Blank			Cabbage			Pumpkin		
	Parent	Deg.	Total	Parent	Deg.	Total	Parent	Deg.	Total
Captan	76.0	0.0	76.0	0.0	100.3	100.3	29.2	80.7	109.9
Captafol	83.0	0.0	83.0	0.0	102.7	102.7	43.0	66.6	109.5
Folpet	71.5	0.0	71.5	0.0	97.7	97.7	70.8	39.2	110.0
Dichlofluanid	79.5	0.0	79.5	0.0	80.4	80.4	36.6	56.9	93.5
Tolylfluanid	82.5	0.0	82.5	0.0	108.3	108.3	54.5	46.3	100.7

	Spinach			Brown rice			Kiwi fruit		
	Parent	Deg.	Total	Parent	Deg.	Total	Parent	Deg.	Total
Captan	1.3	100.3	101.6	58.2	35.0	93.2	60.8	20.2	81.1
Folpet	11.5	65.9	77.4	67.5	20.0	87.5	33.0	34.2	67.2
Dichlofluanid	2.0	71.1	73.1	50.0	31.0	81.0	76.7	11.0	87.7
Tolylfluanid	3.5	93.6	97.1	58.3	23.5	81.8	72.1	9.0	81.2

Table 8 に、GC 注入時に植物由来の成分が共存することにより引き起こされる *N*-トリハロメチルチオ系殺菌剤の分解率を示した。キャベツの抽出液に添加した場合で

は、18~36%が分解物として検出された。カプタホールは最も分解されやすく、かぼちゃ及びほうれんそうの抽出液と共存した場合にも各々16%および 28%が分解物として検出された。キウイ抽出液との共存では、5～52%が分解物として検出されたが、玄米抽出液との共存では、分解物は検出されなかった。この結果、*N*-トリハロメチルチオ系殺菌剤は、農産物の種類によってはその成分との共存により、一部が GC 注入時に分解する可能性もあるが、主として試料調製中の分解が大きいことがわかった。

Table 8 Recoveries and Degradation Ratios of Pesticides during GC Analysis with Sample Extracts

	Cabbage		Pumpkin		Spinach		Brown rice		Kiwi fruit	
	Parent	Deg.	Parent	Deg.	Parent	Deg.	Parent	Deg.	Parent	Deg.
Captan	72.4	22.9	105.4	8.3	100.3	0.0	114.5	0.0	98.1	9.3
Captafol	64.1	36.1	98.1	16.1	89.1	28.2	120.5	0.0	23.6	52.1
Folpet	81.9	18.8	114.4	0.0	104.6	0.0	96.9	0.0	45.2	24.2
Dichlofluanid	73.3	20.7	105.2	0.0	113.0	0.0	85.3	0.0	79.9	7.4
Tolylfluanid	73.8	24.2	101.1	0.0	105.8	0.0	83.1	0.0	73.1	5.5

第四節　小括

農産物中の残留農薬分析に有用である迅速簡易な多成分一斉分析法を開発した。定量と確認が同時に行える GC/MS をスクリーニング試験に導入し、SCAN モードでのデータ取り込みとイオンクロマトグラムの自動印刷により、多数のピークの分離定量を可能にし、同定の信頼性と定量の正確さを確保できた。

ODS および PSA の 2 種類の SPE 用ミニカラムを用いた精製法により、溶媒の使用量を削減し、GC/MS 分析で妨害ピークとなる脂肪酸等を除去して、迅速な試験溶液の調製を可能にした。また、抽出操作中に生成される農薬分解物も同時定量が可能であることを確認し、本分析法の適用範囲を拡大した。その結果、2002 年 4 月現在、農薬 232 種および代謝物 26 種の同時分析が可能となり、農産物の安全確保のための残留農薬の監視に非常に有効であることが示された。100 種前後の農薬を分析対象としている検査機関が多いなか、本分析法は他府県[50]においても採用され、検査時間の短縮および対象農薬数の増加に貢献した。

第二章　多成分一斉分析法の応用

第一節　内分泌攪乱化学物質の疑いがある農薬の超微量分析

環境省は 1998 年に内分泌攪乱化学物質の疑いがある 67 物質を選出した。そのうち約 2/3 は農薬であり、主に残留性の高い有機塩素系農薬が含まれていた。これらは微量で作用を示す可能性があることから、検出限界 0.1ppb 程度の低レベルまでの分析が要求され、動物性食品もその分析対象になった。そこで、第一章で開発した農産物用の多成分一斉分析法に改良を加え、超微量分析への対応を検討した[44]。

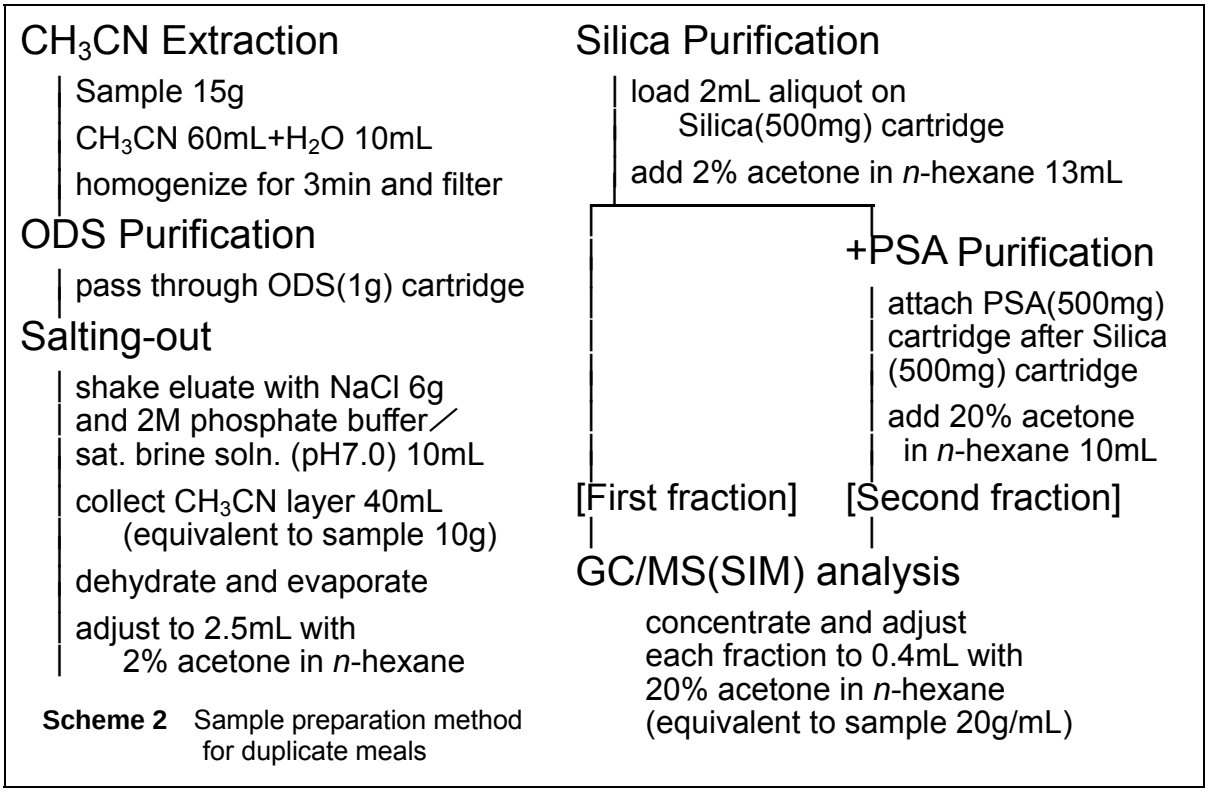
【実験方法】

(1) 対象農薬

環境省が選出した内分泌攪乱化学物質の疑いがある農薬中で、GC/MS による一斉分析が可能な 38 種（代謝物、異性体を含む）を対象とした（Table 9）。

(2) 試験溶液の調製法および GC/MS 分析条件

改良した試験溶液調製法の概略を Scheme 2 に示した。2 つの分画に分けて、20 倍濃縮の試験溶液を調製した。GC/MS 分析は、第一章第一節で示した 80°からの昇温条件で、対象とする農薬について、Table 2 に示した 2 種のイオンを選択するタイムプログラムを設定して、SIM モードで行った。



Scheme 2 Sample preparation method for duplicate meals

(3) 陰膳方式による摂取量調査

陰膳方式により成人健常者用の病院給食 10 日分（朝食、昼食、夕食各 10 食分）を収集した。平均重量は朝食 445±108g、昼食 682±183g、夕食 796±157g であった。なお、朝食 9 食分がパン食で、残りは米食であった。

【結果と考察】

(1) 試験溶液調製法の改良

検討対象とした農薬は、比較的低極性のものが多く、シリカゲルミニカラムからは、試料由来の妨害成分が溶出されにくい低極性の2%アセトン含有ヘキサンで 33 種の農薬が溶出できた。残りの極性の高い 5 農薬の溶出には、溶出溶媒の極性を上げる必要があるが、アセトン含量が5%を超えると、シリカゲルミニカラムからは脂肪酸等の妨害成分が溶出され、これらの除去のために、PSA ミニカラムを連結して併用する必要があった。なお、PSA ミニカラムに低極性溶媒で負荷されると、溶出溶媒の極性

Table 9 Recoveries of Fortified Pesticide Residues from Duplicate Meals

Pesticide (2 ppb added)	Recovery (Mean(%) (%RSD), n=3) Breakfast Ⅰ	Breakfast Ⅱ	Dinner Ⅰ	Dinner Ⅱ
trans-Chlordane	64 (7)	ND	66 (5)	ND
cis-Chlordane	64 (5)	ND	65 (7)	ND
trans-Nonachlor	61 (6)	ND	63 (4)	ND
cis-Nonachlor	68 (6)	ND	70 (2)	ND
Oxychlordane	66 (8)	ND	66 (6)	ND
Heptachlor	57 (5)	ND	57 (6)	ND
Heptachlorepoxide	70 (6)	ND	69 (6)	ND
p,p'-DDE	63 (3)	ND	72 (2)	ND
p,p'-DDD	72 (8)	ND	84 (5)	ND
p,p'-DDT	67 (3)	ND	75 (3)	ND
o,p'-DDT	56 (10)	ND	77 (5)	ND
α-Endosulfan	85 (7)	ND	88 (6)	ND
β-Endosulfan	98 (3)	ND	98 (8)	ND
Endosulfan sulfate	16 (74)	65 (25)	11 (60)	67 (15)
α-BHC	71 (4)	ND	67 (9)	ND
β-BHC	81 (5)	ND	80 (2)	ND
γ-BHC	64 (8)	ND	57 (9)	ND
δ-BHC	69 (3)	ND	76 (6)	ND
Aldrin	43 (7)	ND	46 (9)	ND
Dieldrin	66 (7)	ND	76 (4)	ND
Endrin	70 (2)	ND	70 (3)	ND
Dicofol	63 (7)	ND	75 (8)	ND
Methoxychlor	95 (1)	ND	96 (4)	ND
Mirex	36 (1)	ND	44 (6)	ND
Hexachlorobenzene	36 (5)	ND	40 (4)	ND
Permethrin	81 (1)	ND	111 (5)	ND
Cypermethrin	107 (4)	ND	146 (13)	ND
Fenvalerate	89 (13)	ND	67 (10)	ND
Trifluralin	82 (2)	ND	76 (6)	ND
Vinclozolin	75 (2)	ND	72 (6)	ND
Alachlor	85 (9)	ND	82 (9)	ND
Nitrofen	100 (4)	ND	122 (5)	ND
Malathion	88 (8)	4 (116)	86 (7)	4 (112)
Parathion	111 (12)	ND	117 (4)	ND
Simazine	ND	94 (5)	ND	92 (14)
Atrazine	ND	76 (9)	ND	74 (11)
Metribuzin	ND	48 (6)	ND	37 (12)
Carbaryl	ND	145 (5)	ND	91 (16)

Ⅰ: Fraction eluted with 15ml of 2% acetone in *n*-hexane from Silica(500mg).
Ⅱ: Fraction eluted with 10ml of 20% acetone in *n*-hexane from Silica(500mg)+PSA(500mg).

を上げても、吸着されたまま回収されにくいマラチオン等の農薬が存在したため、PSA の連結は、第 1 画分溶出後とした。また、シリカゲル-PSA 連結カラムからの溶出溶媒には、極性農薬の溶出が可能な 20%アセトン含有ヘキサンを用いた。

Table 9 に、各農薬を 2ppb の濃度になるように食事に添加したときの回収率を示した。エンドスルファンスルファートは、両画分にまたがって回収された。低極性のアルドリン、マイレックス、ヘキサクロルベンゼンの回収率は低く、最初の ODS 精製の段階での吸着が予想される。また、メトリブジンの回収率も低かった。シペルメトリン、カルバリル、パラチオンは、妨害ピークと重なったため、無添加の検体で補正しても、ばらつきが大きく、回収率が高くなった。ニトロフェンには、マトリックス効果による回収率の上昇が見られた。その他の農薬の回収率は 57~98%とほぼ良好であった。

(2) 摂取量調査

Table 10 に摂取量調査の結果検出された各農薬の残留値と定量限界値（LOQ）（S/N≥10）および検出限界値（LOD）（S/N≥3）を示した。クロルデン類と DDT 類の LOQ は 0.03~0.1ppb、LOD は 0.01~0.03ppb に設定することができた。また、食品由来の妨害成分の影響を受けやすかったカルバリル、パラチオン、フェンバレレート、エンドスルファンの LOQ は 1.5ppb、LOD は 0.5ppb となった。さらに、Table 11 に一日平均摂取量を示した。

クロルデン類は、ほぼすべての検体から検出され、一日平均摂取量は 0.27μg であり、朝食、昼食、夕食と食事量の増加に伴い、摂取量も増加した。DDT 類では、*p,p'*-DDE が全食事から 0.03~1.0ppb の濃度範囲で検出された。total DDT の一日平均摂取量 0.85μg の半分以上にあたる 0.45μg が DDE に依存していた。また、マラチオンがパン食の朝食から Tr.~0.7ppb 程度検出され、一日平均摂取量は 0.16μg であり、原料の小麦由来と考えられた。これらの一日平均摂取量は、一日摂取許容量（ADI）に体重をかけた値と比較するとほぼ 1%以下の問題のない値であった。

Table 10 Pesticide Residues in Duplicate Meals

Pesticide	Breakfast No.[a]	Breakfast Conc.(ppb)	Lunch No.[a]	Lunch Conc.(ppb)	Dinner No.[a]	Dinner Conc.(ppb)	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
trans-Chlordane	8	Tr.(8)[b]	9	Tr.(6)[b]-0.09	10	Tr.(6)[b]-0.34	0.01	0.03
cis-Chlordane	3	Tr.(3)	6	Tr.(3)-0.09	8	Tr.(4)-0.23	0.01	0.03
trans-Nonachlor	7	Tr.(7)	7	Tr.(3)-0.09	9	Tr.(5)-0.34	0.01	0.03
cis-Nonachlor	0		5	Tr.(3)-0.08	5	Tr.(3)-0.15	0.01	0.03
Oxychlordane	0		1	Tr.(1)	2	Tr.(2)	0.03	0.1
total Chlordane	9	Tr.(5)-0.06	9	Tr.(3)-0.44	10	Tr.(2)-1.11		
Heptachlor	0		1	0.07	2	0.06	0.01	0.03
Heptachlorepoxide	9	Tr.(8)-0.08	6	Tr.(5)-0.15	6	Tr.(2)-0.14	0.01	0.03
p,p'-DDE	10	0.11-0.26	10	0.03-0.33	10	0.06-1.01	0.01	0.03
p,p'-DDD	1	Tr.(1)	2	Tr.(1)-0.1	5	Tr.(1)-0.8	0.03	0.1
p,p'-DDT	3	Tr.(3)	5	Tr.(4)-0.1	8	Tr.(2)-0.6	0.03	0.1
o,p'-DDT	1	Tr.(1)	2	Tr.(2)	5	Tr.(1)-0.2	0.03	0.1
total DDT	10	0.1-0.4	10	0.03-0.6	10	0.1-2.5		
α-Endosulfan	0		0		2	Tr.(2)	0.5	1.5
β-Endosulfan	0		0		0		0.5	1.5
Endosulfan sulfate	0		0		3	Tr.(1)-1.9	0.1	0.3
total Endosulfan	0		0		3	Tr.(1)-2.6		
α-BHC	1	Tr.(1)	0		0		0.1	0.3
β-BHC	3	Tr.(3)	0		1	Tr.(1)	0.1	0.3
γ-BHC	0		0		0		0.1	0.3
δ-BHC	0		0		0		0.1	0.3
total BHC	3	Tr.(2)-0.3	0		1	Tr.(1)		
Aldrin	0		0		0		0.1	0.3
Dieldrin	0		0		0		0.2	0.6
Endrin	0		0		0		0.1	0.3
Dicofol	4	Tr.(4)	4	Tr.(1)-0.8	1	89.8	0.1	0.3
Methoxychlor	0		0		0		0.1	0.3
Mirex	1	Tr.(1)	1	0.05	2	Tr.(1)-0.08	0.01	0.03
Hexachlorobenzene	9	Tr.(9)	4	Tr.(1)-0.04	8	Tr.(4)-0.31	0.01	0.03
Permethrin	0		4	Tr.(3)-0.2	5	Tr.(3)-1.6	0.06	0.2
Cypermethrin	0		3	Tr.(1)-2.4	3	1.2-57.9	0.3	1.0
Fenvalerate	0		2	Tr.(1)-13.7	1	4.9	0.5	1.5
Trifluralin	0		1	0.08	2	Tr.(1)-1.02	0.01	0.03
Vinclozolin	0		0		0		0.1	0.3
Alachlor	0		0		0		0.1	0.3
Nitrofen	0		0		0		0.1	0.3
Malathion	9	Tr.(4)-0.7	0		1	0.3	0.1	0.3
Parathion	0		0		0		0.5	1.5
Simazine	0		0		0		0.2	0.6
Atrazine	0		0		0		0.2	0.6
Metribuzin	0		0		0		0.2	0.6
Carbaryl	0		0		1	Tr.(1)	0.5	1.5

[a] Number detected among 10 samples. [b] Sample numbers with trace level residues are shown in parentheses. LOD : Limit of detection, LOQ : Limit of quantitation.

Table 11 Dietary Daily Intake of Pesticides Calculated from Duplicate Portion Study

Pesticide	Dietary daily intakes (μg/day) Breakfast	Lunch	Dinner	Total	ADI X 50kg b.w. (μg/day)
Total chlordane	0.01 ± 0.01	0.08 ± 0.11	0.18 ± 0.26	0.27 ± 0.30	25
Total DDT	0.09 ± 0.04	0.14 ± 0.12	0.62 ± 0.71	0.85 ± 0.72	250
p,p'-DDE	0.08 ± 0.03	0.08 ± 0.05	0.28 ± 0.31	0.45 ± 0.31	
Dicofol	Tr.	Tr.	6.2 ± 19.7	———	1250
Cypermethrin	N.D.	Tr.	6.2 ± 17.1	———	2500
Malathion	0.16 ± 0.09	N.D.	Tr.	———	1000

n=10 for each meal.

第二節　GC 分析を適用できない農薬への対応

第一章で開発した多成分一斉分析法で対応できない農薬は、おおむね 3 つのグループに分類することができる。第 1 は、最終の試験溶液中に存在するが、難揮発性、易分解性あるいは易吸着性のために GC 分析が困難な農薬である。ここには、ベンゾイルウレア系農薬、ネオニコチノイド系農薬等が含まれるが、これらに対しては、LC/MS による多成分一斉分析を適用できる [51,52]。第 2 は、PSA 精製時に吸着あるいは分解のため回収率が低下する農薬である。ここに含まれるスルホニルウレア系農薬やカルボキシル基等を含む酸性農薬は、GC 分析では誘導体化が必要であるため、LC/MS 分析が適している。PSA 精製前の液を溶媒置換するのみで分析するか、あるいは異なる SPE 用ミニカラムによる精製を追加する。第 3 は、極性が極めて高いためアセトニトリル抽出が不可能な農薬、あるいは揮発性が高いため濃縮操作ができない農薬である。これらについては、同時抽出精製は困難で、単独分析が必要である。

私は、LC/MS 分析を前提として、玄米中に残留する 10 種のスルホニルウレア系除草剤（アジムスルフロン、イマゾスルフロン、エトキシスルフロン、クロリムロンエチル、クロルスルフロン、トリベヌロンメチル、ピラゾスルフロンエチル、フラザスルフロン、ベンスルフロンメチルおよびメトスルフロンメチル）のスクリーニング分析法をダイオードアレイ検出器（DAD）付 LC で検討した [53]。

【実験方法】

(1) 試薬

グラファイトカーボン樹脂（ENVI-Carb）ミニカラムはスペルクリーン（250mg、3mL、Supelco 社製）を用い、50%アセトン含有ヘキサン 3mL を 2 回、 5%アセトン含有ヘキサン 3mL を 2 回負荷して調製した。

(2) LC 分析条件

装置 : 島津製作所製ダイオードアレイ検出器付液体クロマトグラフ LC-10A シリーズ

カラム：Waters 社製 SYMMETRY RP8（150×4.6mm i.d.、粒子径 5μm）

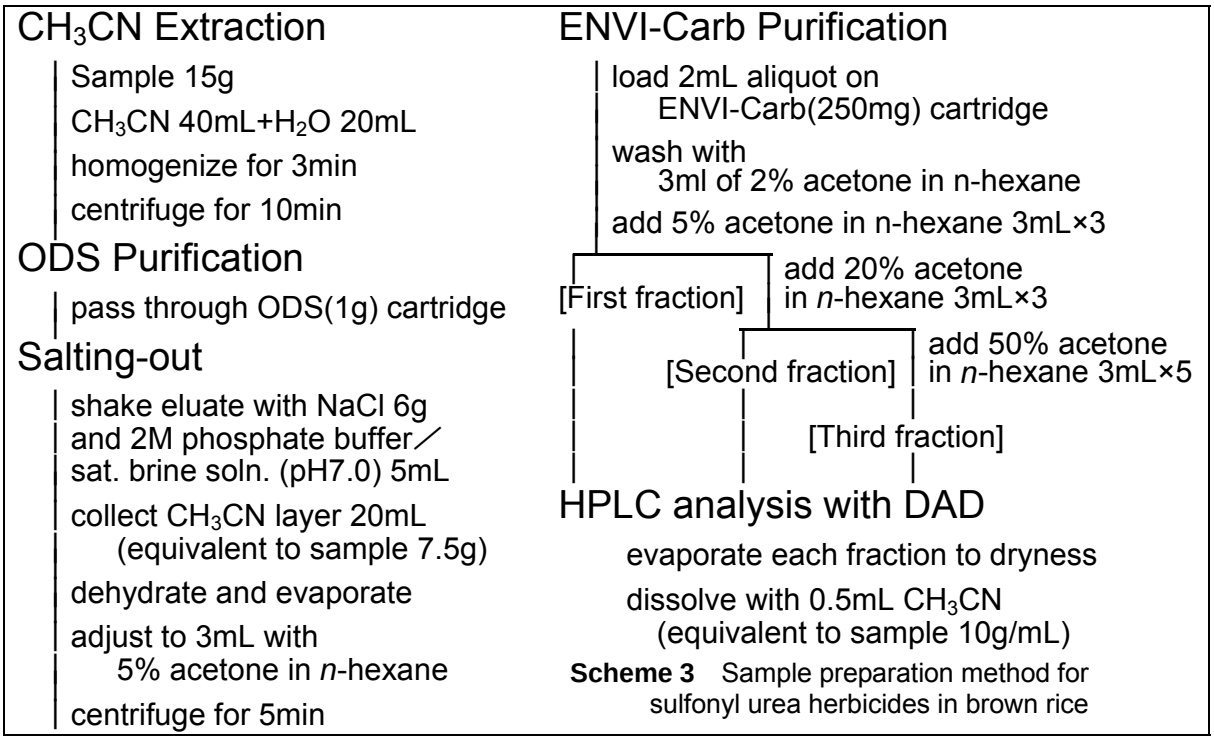
移動相：アセトニトリル－5 mmol/L 酢酸（30:70)→(55:45) / 50min

流速：1.0mL/min、カラム温度：40°、注入量：20μL

検出波長：200－300nm（定量 240nm）

(3) スルホニルウレア系除草剤の抽出精製法

Scheme 3 に操作の概略を示した。前半は第一章の多成分一斉分析法とほぼ同様であるが、後半は、ENVI-Carb ミニカラムを用い、3 分画に分けて溶出し、10 倍濃縮の試験溶液を調製した。



Scheme 3 Sample preparation method for sulfonyl urea herbicides in brown rice

【結果と考察】

(1) LC 分析条件の検討

LC/MS 分析への移行を考慮して、酢酸系の移動相を用いた。酢酸アンモニウムの添加により、除草剤相互の分離に改善が見られたが、妨害成分との分離は、アセトニトリル-酢酸のみの方が優れていた。DAD では、定量限界 0.01~0.02 ppm を達成するために、試験溶液を 10 倍濃縮する必要があったが、LC/MS では選択性が向上し、濃縮倍率を下げることが期待できる。

(2) ENVI-Carb ミニカラムによる精製法の検討

ENVI-Carb はヘキサン溶液で負荷した場合でも、色素は吸着除去するが、高級脂肪酸等の妨害成分や有機塩素系等の低極性の農薬を保持せずに速やかに溶出したことから、比較的極性の高いスルホニルウレア系農薬を一時保持したのち、妨害成分と分離して溶出させることで精製が可能ではないかと考えた。そこで、充てん量 250mg の ENVI-Carb に各農薬 5μg を 5%アセトン含有ヘキサン溶液 1mL で負荷し、アセト

ン含有ヘキサン、5%、20%、50%の順に10mLずつで溶出して、各分画ごとの回収率を検討した(Fig.10)。

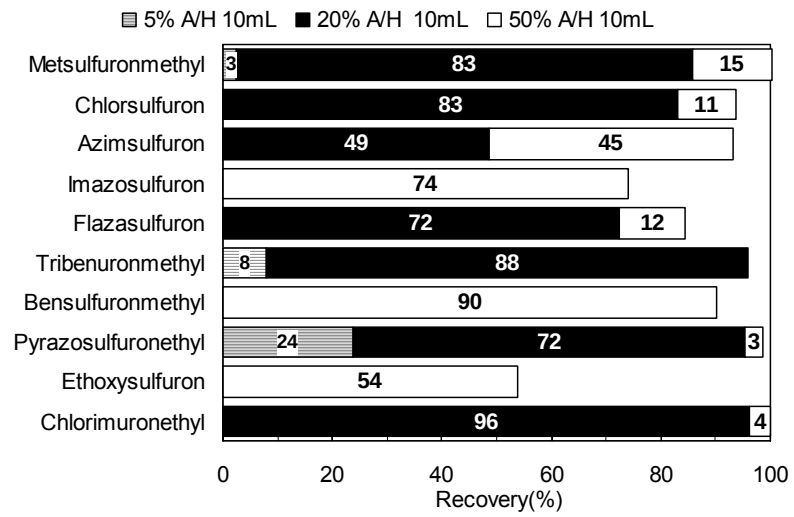


Fig.10 Recoveries of sulfonyl urea herbicides eluted from the ENVI-Carb cartridge into 3 fractions 1st: 10 mL of 5% acetone in *n*-hexane (A/H), 2nd: 10 mL of 20% A/H, 3rd: with 10 mL of 50% A/H (n=3)

5%では、ピラゾスルフロンエチルとトリベヌロンメチル、そして、わずかにメトスルフロンメチルが溶出され、次いで、20%では、メトスルフロンメチル、クロルスルフロン、フラザスルフロン、トリベヌロンメチル、ピラザスルフロンエチル、クロリムロンエチルの大半とアジムスルフロンの約半分が溶出された。アジムスルフロンの残り半分とイマゾスルフロン、ベンスルフロンメチル、および、エトキシスルフロンは、50%で溶出された。エトキシスルフロンの回収率は54%とやや低めで、溶媒量を15mLに増やす必要があったが、すべての農薬がほぼ回収できることがわかった。

(3) 添加回収実験

玄米に0.2ppmおよび0.05ppmの濃度で添加した10種の除草剤の平均回収率と変動係数をTable 12に示した。クロルスルフロンの回収率が47%とやや低かったが、その他の回収率は 56.3~119.6%となり、多成分スクリーニング法の許容範囲にあった。相対標準偏差は3.1~12.6%であった。フラザスルフロンは近接している妨害ピー

Table 12 Recoveries of Sulfonyl Urea Herbicides from Fortified Brown Rice (n=3 for each level)

	0.2 ppm level		0.05 ppm level	
Pesticide	Average recovery (%)	RSD(%)	Average recovery (%)	RSD (%)
Metsulfuronmethyl	56.3	6.2	58.8	12.6
Chlorsulfuron	56.6	7.6	46.6	10.4
Azimsulfuron	92.2	3.9	117.5	3.6
Imazosulfuron	70.5	9.4	90.2	7.6
Flazasulfuron	71.3	10.2	112.4	10.4
Tribenuronmethyl	94.6	4.1	119.6	4.8
Bensulfuronmethyl	76.0	7.8	92.2	4.7
Pyrazosulfuronethyl	94.0	5.9	105.6	6.3
Ethoxysulfuron	73.4	4.8	71.3	3.1
Chlorimuronethyl	88.3	4.5	96.3	9.5

クの影響で、変動係数が 10%をこえた。メトスルフロンメチルとクロルスルフロンはスルホニルウレア系除草剤の中では極性が高く、塩析時に水層からの分配が不十分であることが、低回収率や高変動係数の原因と考えられる。

DAD を用いた場合、除草剤相互および妨害成分との分離のために、ENVI-Carb ミニカラムから 3 分画に分けて溶出したのち、LC 分析を行う必要があった。しかし、選択性に優れた LC/MS では、50%アセトン含有ヘキサン溶液で一度に溶出し、1 回の分析で多成分の分離定量が可能である。

第三節　小括

第 1 章で開発した多成分一斉分析法にシリカゲルミニカラムによる精製を追加し、2 つの分画に分けて溶出する方法で、内分泌攪乱化学物質の疑いがある 38 農薬について、検出限界を 0.01~0.5ppb とする超微量分析を可能とした。陰膳方式の摂取量調査の結果、クロルデン類および *p,p'*-DDE がほぼ全食事から、マラチオンがパン食の朝食から検出されたが、これらの一日平均摂取量は、一日摂取許容量（ADI）と比較した場合はほぼ 1%以下であった。

GC 分析を適用できない農薬への対応として、LC/MS 分析の導入を前提に、LC 分析条件および PSA ミニカラムに代わる精製法を検討した。その結果、スルホニルウレア系除草剤には、ENVI-Carb ミニカラムによる精製が有効であった。

第三章　残留農薬実態調査

第一節　残留農薬の検出率と残留濃度

第一章で開発した多成分一斉分析法を用いて、残留農薬実態調査を継続して実施してきた[41,42]。ここでは、1995 年度から 2001 年度の 7 年間のデータについて、痕跡値を含めた残留農薬の検出率および複数検出率、残留濃度の分布と基準値に対する比率を検討した。

Table 13　Number of Samples Tested during FYs 1995-2001

Fiscal year	1995	1996	1997	1998
Donestic	89	92	89	100
Imported	68	58	63	53
Total	157	150	152	153

Fiscal year	1999	2000	2001	Total
Donestic	108	110	113	701
Imported	45	54	50	391
Total	153	164	163	1092

【実験方法】

(1) 試料

1995 年度から 2001 年度の 7 年間に兵庫県内で市販されていた国内産 701 検体、輸入品 391 検体、合計 1092 検体の農産物を分析した。年度ごとの検査数を Table 13 に示した。検査部位は、食品衛生法の規定に基づいて採取した。なお、2002 年度には輸入冷凍野菜 27 検体を分析した。

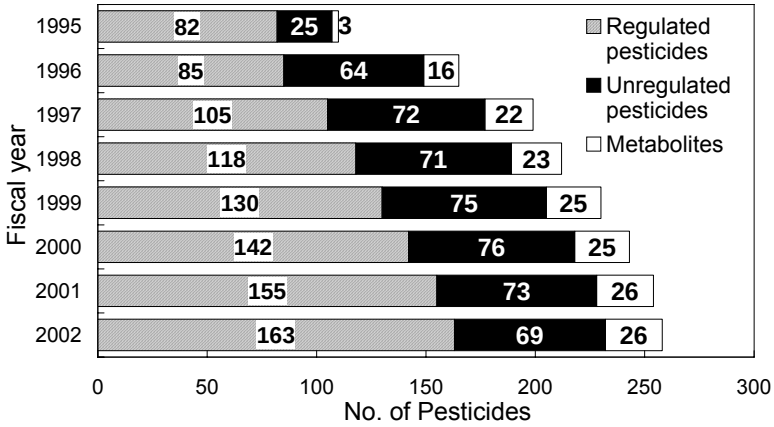


Fig.11　Number of pesticides tested by multiresidue analytical method

(2) 分析農薬数

分析対象農薬は、Fig.11 に示したように年々増加させた。2002 年度には、Table 5 および 6 に掲げた 232 農薬、26 代謝物を対象とした。このうち、食品衛生法で残留農薬基準が設定されているのは、163 農薬である。

(3) 分析方法

第一章で開発した多成分一斉分析法を用いた。定量限界値は、いずれの農薬も 0.01ppm とし、定量限界値未満でその農薬の残留が確認できたときは、痕跡値（Tr.）とした。実試料における検出限界値（S/N≥3）は 0.001ppm であった。

【結果と考察】

(1) 検出率および複数検出率

実試料での検出限界値である 0.001ppm 以上で何らかの農薬が検出された検体の比率を検出率、2 種以上の農薬が検出された検体の比率を複数検出率とし、年度ごとの変化を Fig.12 に示した。国産農産物での検出率は 38~58%、輸入農産物では、62~76%であった。また、複数検出率は、国内産では 21~43%、輸入品では 46~60%であった。国内産での複数農薬の検出率は、1999 年の 43%を頂点に減小傾向が認められたが、輸入品では 60~58%とほぼ横ばいであった。全体として、農薬が検出された検体の 6~7 割には、複数農薬が残留していることがわかった。

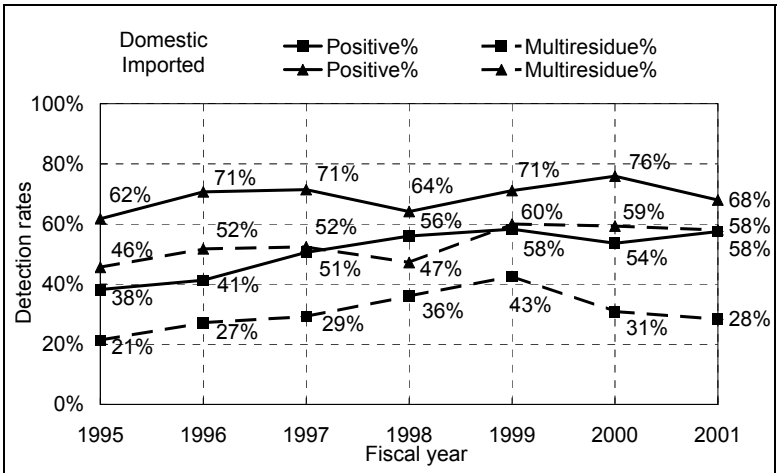


Fig.12 Detection rates of positive samples during FYs 1995-2001

Table 14 Detection Rates of Samples Containing Detectable Pesticide Residues during FYs 1995-2001

Sample group	Tested samples	Positive[a] No.	Positive[a] %	Multiresidures[b] No.	Multiresidures[b] %	Sample group	Tested samples	Positive No.	Positive %	Multiresidures No.	Multiresidures %
[Domestic]						[Imported]					
Cereals	64	28	43.8	13	20.3	Cereals	14	4	28.6	1	7.1
Beans	20	6	30.0	4	20.0	Beans	22	5	22.7	1	4.5
Nuts & seeds	18	1	5.6	0	0.0	Nuts & seeds	1	0	0.0	0	0.0
Vegetables	449	221	49.2	121	26.9	Vegetables	79	32	40.5	18	22.8
Teas	4	4	100.0	2	50.0	Citrus fruits	153	140	91.5	122	79.7
Fruits	146	100	68.5	78	53.4	Other fruits	122	90	73.8	65	53.3
Total	701	360	51.4	218	31.1	Total	391	271	69.3	207	52.9

[a] Samples containing 1 or more pesticide residues ≥0.001μg/g.
[b] Samples containing multi-pesticide residues ≥0.001μg/g.

Table 14 に農産物の分類ごとに検査数、検出率、複数検出率をまとめた。国内産、輸入品とも、果実で高い検出率および複数検出率がみられた。日本では食品添加物として規制されている柑橘類中の防かび剤も、諸外国ではポストハーベスト農薬として扱われていることが多いので、農薬として検出率に含めており、特に輸入柑橘類で検出率が 92%、複数検出率が 80%と高くなった。輸入の野菜および柑橘類以外の果実の検出率および複数検出率は、国内産の野菜および果実と比較して大差はなかった。

農産物ごとの検査数、検出数、複数検出数を Fig.13 に示した。国産野菜では、セロリ、きゅうり、こまつな、ピーマン、トマトで検出率が 70%を超え、セロリ、ト

マトでは複数検出率が 50%を超えた。国産果実では、りんご、ぶどう、日本なし、かき、すもも、メロン、ももで検出率が 70%を超え、さらに、いちご含めて複数検出率が 50%を超えた。米では、検出率が 49%、複数検出率が 28%であった。輸入野菜は流通量が少ないため、ブロッコリー、カボチャ以外の検査数は少ないが、中国産未成熟えんどうのすべて、タイ産オクラの 67%から複数農薬が検出された。輸入果実では、アボカド、キウィー、パパイヤ以外の果実の 80%以上から農薬が検出された。

(2) 残留濃度の分布

Table 15 および 16 に検出された主な農薬とその濃度をまとめた。

国産の米からはいずれも低濃度であるが、殺菌剤メプロニルとフルトラニル、殺虫剤フェノブカルブが検出された。野菜からは、殺菌剤のプロシミドンとイプロジオン、殺虫剤のアセフェート、メタミドホス、フェンバレレート等が高頻度で検出された。残留濃度が高い例として、ペルメトリンがねぎから 2.1ppm 検出されたが、基準値 3.0ppm 以下であった。また、メソミルが 2.0ppm 検出されたしゅんぎく及び 0.95ppm 検出されたピーマンについては、登録保留基準値 0.5ppm を超えていたため、行政指導が行われた。国産の果実からは、殺菌剤のイプロジオン、キャプタン、プロシミドン、殺虫剤のクロルピリホス、テブフェンピラド、アセフェート等が高頻度で検出された。キャプタンがりんごから 1.1ppm 検出されたが、基準値 5.0ppm 以下であった。

輸入農産物では、柑橘類から、防かび剤イマザリル、チアベンダゾール、オルトフェニルフェノールが高頻度で検出され、基準値以下ではあるが、残留濃度も高くなっていた。また、殺虫剤クロルピリホスが柑橘類やバナナから、殺菌剤ビテルタノールがバナナから高頻度に検出され、バナナ中のビテルタノールの残留基準値 0.5ppm を超える検体が 1 検体あった。最近では、殺菌剤イプロジオンがバナナ中に、基準値 10ppm よりは低いが、ppm オーダーで残留する例が増えている。殺菌剤トリアジメノール、トリアジメホンは、パイナップルから高頻度に検出された。さらに、殺虫剤カルバリルは、いちごやレモンに 1ppm 以上の残留例がみられたが、国内で基準値は設定されておらず、国際基準値 7ppm と比べると低い値であった。輸入野菜からは、殺虫剤フェンバレレートが低濃度ではあるが、比較的良く検出された。検体数はまだ少ないが、タイ産オクラや中国産未成熟えんどうから、殺虫剤メタミドホスが高頻度で検出された。

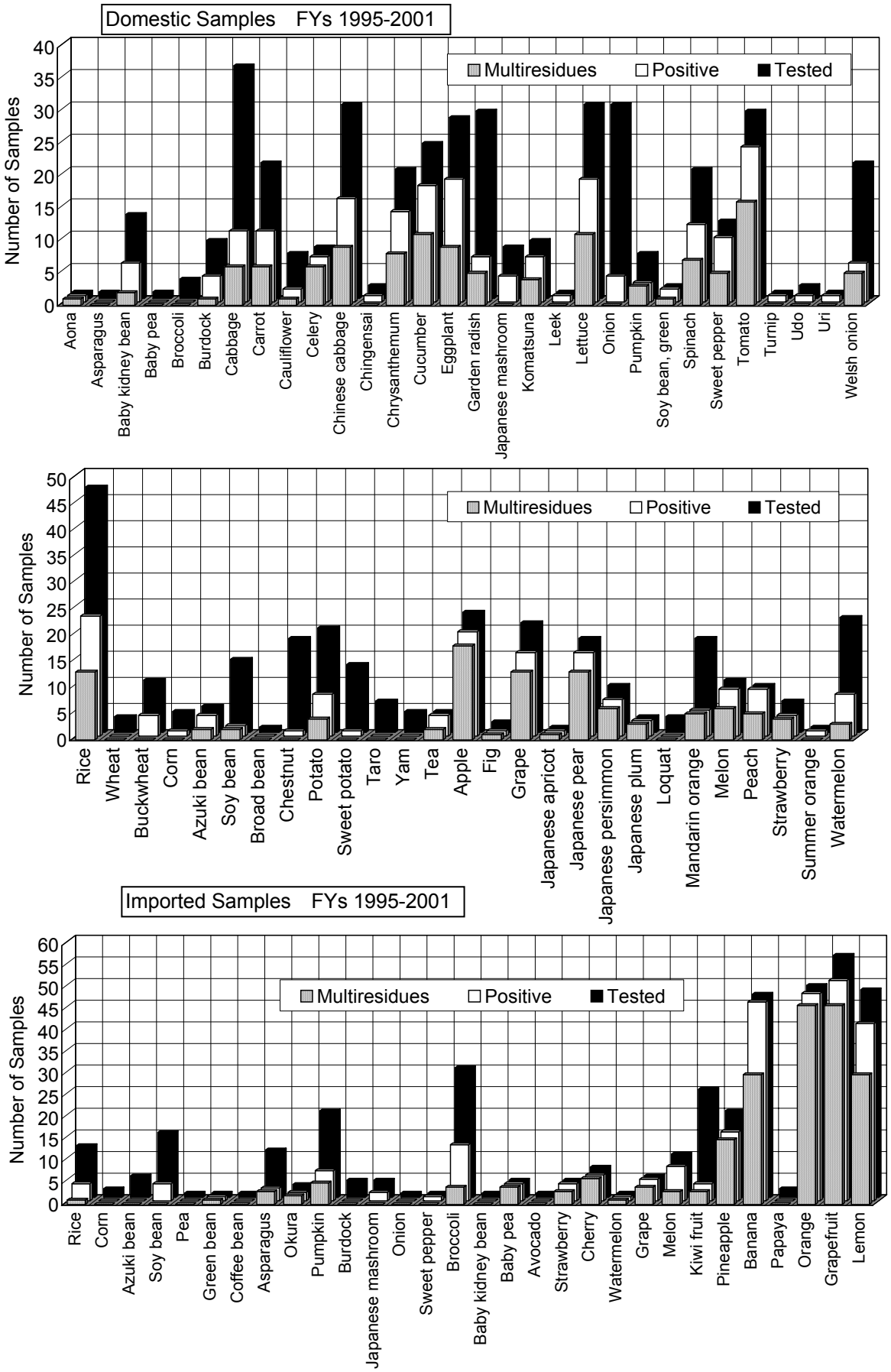


Fig.13 Number of samples tested and containing detectable pesticide residues for each commodity

Table 15 Pesticide Residues Sorted by Concentration Level Detected on Domestic Samples

Pesticide[a]	Tested samples	Residue (ppm) <0.01	<0.05	<0.1	<0.5	<1	1≤	Total detections	Commodity
<Cereals>									
Mepronil	64	0	9	0	0	0	0	9	Rice
Fenobucarb	64	5	1	0	0	0	0	6	Rice
Flutolanil	64	4	1	0	0	0	0	5	Rice
<Beans>									
Procymidone	16	2	2	2	0	0	0	6	Soy bean, Azuki bean
<Vegetables>									
Procymidone	339	15	15	6	6	0	0	42	Tomato, eggplant etc.
Iprodione(+met.)	449	12	21	2	6	0	0	41	Pumpkin, tomato etc.
Acephate	449	2	9	7	5	4	0	27	Carrot, spinach etc.
Methamidophos	449	4	17	5	0	0	0	26	Sweet pepper, spinach etc.
Fenvalerate	449	6	7	4	5	0	0	22	Celery, lettuce etc.
Etofenprox	395	10	5	2	3	0	0	20	Chinese cabbage etc.
Permethrin	449	10	4	0	3	1	1	19	Welsh onion, chrysanthemum etc.
Cypermethrin	449	4	8	1	3	2	0	18	Komatsuna, spinach etc.
Methomyl	449	1	6	1	5	1	1	15	Chrysanthemum etc.
Chlorfenapyr	287	6	4	0	3	0	0	13	Sweet pepper, komatsuna etc.
Fluvalinate	449	9	2	1	1	0	0	13	Lettuce, mushroom etc.
Diphenyl	449	13	0	0	0	0	0	13	Chrysanthemum etc.
EPN	449	3	4	1	2	0	0	10	Chinese cabbage etc.
Endosulfan	395	2	2	4	1	0	0	9	Cucumber, eggplant etc.
Diethofencarb	449	5	2	2	0	0	0	9	Tomato, lettuce, eggplant
Acetamiprid	339	0	3	2	2	1	0	8	Chinese cabbage etc.
Isoxathion	449	0	1	3	1	1	1	7	Chrysanthemum, tomato
Chlorotalonil	158	0	0	1	3	1	1	6	Komatsuna etc.
Buprofezin	449	1	5	0	0	0	0	6	Tomato, baby kidney bean
Triflumizole	395	2	4	0	0	0	0	6	Tomato, cucumber, pumpkin
Phenthoate	449	3	2	0	1	0	0	6	Tomato, garden radish etc.
Dichlofluanid	449	0	2	1	2	0	0	5	Tomato
Azoxystrobin	158	2	2	1	0	0	0	5	Welsh onion, cucumber etc.
Triadimenol	449	3	0	1	1	0	0	5	Welsh onion, pumpkin etc.
DDT(+met.)	449	3	2	0	0	0	0	5	Garden radish, eggplant etc.
Captan(+deg.)	449	0	1	0	1	1	1	4	Chinese cabbage etc.
Prothiofos	449	0	1	0	2	0	1	4	Chrysanthemum, lettuce etc.
Bromopropylate	339	1	2	0	1	0	0	4	Eggplant
Dichlorvos	449	1	3	0	0	0	0	4	Celery, cucumber etc.
<Fruits>									
Iprodione(+met.)	146	9	10	1	11	3	0	34	Grape, apple etc
Chlorpyrifos	146	9	7	0	0	0	0	16	Apple, Japanese pear etc.
Tebufenpyrad	126	6	5	2	0	0	0	13	Apple
Acephate	146	1	5	3	2	1	0	12	Grape, peach, melon etc.
Captan(+deg.)	146	1	3	1	4	2	1	12	Apple, Japanese pear etc.
Procymidone	106	5	6	1	0	0	0	12	Strawberry, watermelon etc.
Bromopropylate	106	4	6	1	0	0	0	11	Japanese pear, apple etc.
Methamidophos	146	4	5	2	0	0	0	11	Peach, grape, fig etc.
Carbaryl	146	3	4	1	2	0	0	10	Apple, Japanese pear etc.
Triflumizole(+met.)	126	1	6	1	1	0	0	9	Strawberry, grape, apple etc.
Permethrin	146	4	4	1	0	0	0	9	Grape, apple
Bifenthrin	85	6	2	0	0	0	0	8	Apple, Japanese persimmon
Propargite	126	0	0	1	6	0	0	7	Apple
Dicofol(+deg.)	146	1	4	0	2	0	0	7	Japanese pear, apple etc.
Bitertanol	146	3	2	0	2	0	0	7	Strawberry, etc.
Methomyl	146	0	4	2	0	0	0	6	Watermelon
Cyfluthrin	146	1	3	2	0	0	0	6	Grape
Fenvalerate	146	2	2	1	1	0	0	6	Japanese persimmon etc.
Fenitrothion	146	3	3	0	0	0	0	6	Japanese persimmon etc.
Kresoximmethyl	63	3	0	0	1	0	1	5	Japanese apricot, grape etc
Dichlorvos	146	3	1	1	0	0	0	5	Strawberry, grape
Acetamiprid	106	0	3	0	1	0	0	4	Strawberry, apple
Fluvalinate	146	1	1	0	2	0	0	4	Japanese apricot, strawberry etc.
Fenpropathrin	126	1	2	1	0	0	0	4	Apple, Japanese pear
Cypermethrin	146	1	3	0	0	0	0	4	Japanese persimmon etc.
Total		201	238	69	92	18	8	626	

[a] Insecticides are presented in Arial letter, and fungicides are in Century letter.

Table 16 Pesticide Residues Sorted by Concentration Level Detected on Imported Samples

Pesticide[a]	Tested samples	Residue (ppm) <0.01	<0.05	<0.1	<0.5	<1	1≤	Total detections	Commodity
<Vegetables>									
Fenvalerate	79	5	4	0	0	0	0	9	Broccoli, baby pea etc.
Iprodione	79	5	1	0	1	0	0	7	Pumpkin, baby pea etc.
Methamidophos	79	0	2	1	3	0	0	6	Okura, baby pea, pumpkin etc.
Cypermethrin	79	2	4	0	0	0	0	6	Okura, baby pea etc.
Permethrin	79	2	4	0	0	0	0	6	Broccoli, pumpkin
DDT	79	3	1	0	0	0	0	4	Pumpkin, broccoli.
<Citrus fruits>									
Imazalil	153	0	5	1	20	34	51	111	Orange, grapefruit, lemon
Thiabendazole	153	2	5	3	13	18	69	110	Orange, grapefruit, lemon
Chlorpyrifos	153	7	16	13	13	0	0	49	Orange, grapefruit, lemon
o-Phenylphenol	153	3	3	6	21	8	1	42	Orange, grapefruit, lemon
Dicofol	153	4	4	4	1	0	0	13	Orange, grapefruit, lemon
Carbaryl	153	0	2	4	1	3	1	11	Orange, grapefruit, lemon
Ethion	128	0	2	5	4	0	0	11	Grapefruit
Pyriproxyfen	106	3	5	0	0	0	0	8	Orange
Bromopropylate	106	0	3	0	2	1	0	6	Orange, grapefruit
Diphenyl	153	3	3	0	0	0	0	6	Orange, lemon
Malathion	153	3	1	0	1	0	0	5	Orange, grapefruit, lemon
Methidathion	106	0	2	1	1	0	0	4	Orange, grapefruit
<Other fruits>									
Chlorpyrifos	122	14	23	6	0	0	0	43	Banana, cherry
Bitertanol	122	4	10	6	9	1	0	30	Banana
Iprodione	122	6	7	1	4	1	3	22	Banana, grape, kiwi fruit etc.
Triadimefon	122	3	7	1	4	0	0	15	Pineapple, grape
Triadimenol	122	2	4	3	5	0	0	14	Pineapple
Deltamethrin	122	6	4	0	0	0	0	10	Banana, pineapple
Myclobutanil	122	3	4	1	1	0	0	9	Cherry, strawberry, grape
Carbaryl	122	0	0	1	3	0	2	6	Strawberry, cherry
Endosulfan	101	1	5	0	0	0	0	6	Melon, pineapple
Total		81	131	57	107	66	127	569	

[a] Insecticides are presented in Arial letter, and fungicides are in Century letter.

Table 17 に、残留濃度 0.01ppm 以上で検出された農薬について、食品衛生法の残留農薬基準値に対する比率の分布を示した。

国内産では、のべ検出農薬数 504 の 53%にあたる 266 の残留値は基準値の 10%未満であった。輸入品では、柑橘類で基準値の 10~50%未満の残留値を示すものが半数を占めたが、輸入野菜及びその他の果実では、残留値の大半は、基準値の 10%

Table 17 Distribution of Pesticide Residues (≥0.01ppm) by Percent of MRL

Sample group	Total residues (≥0.01ppm)	% of MRL[a] <10%	<50%	<100%	100%≤	No MRLs
Domestic						
Cereals	17	12	2	0	0	3
Beans	5	0	0	0	0	5
Nuts & seeds	0	0	0	0	0	0
Vegetables	284	130	23	3	3	125
Teas	7	7	0	0	0	0
Fruits	191	117	20	1	0	53
Total	504	266	45	4	3	186
Rate(%)		52.8	8.9	0.8	0.6	36.9
Imported						
Cereals	0	0	0	0	0	0
Beans	1	0	1	0	0	0
Nuts & seeds	0	0	0	0	0	0
Vegetables	38	13	1	1	0	23
Citrus fruits	359	121	177	15	0	46
Other fruits	133	61	28	4	1	39
Total	531	195	207	20	1	108
Rate(%)		36.7	39.0	3.8	0.2	20.3

[a] Maximum residue limits established under the Food Sanitation Law.

未満であった。国内産で、のべ検出農薬数の 37%、輸入品では 20%には基準値が設定されておらず、特に輸入野菜でその割合が高かった。

残留農薬基準値を超過したのは、春菊のダイアジノン、きゅうりのディルドリン、なすの EPN、バナナのビテルタノールの 4 件で、これらについては、行政的な措置がとられた。Table18 に、残留農薬基準値超過による違反率について、諸外国のデータとの比較を示した。調査年度が過去のものほど違反率が高い傾向がみられたが、兵庫県のデータは米国等の値と大差はなかった。

Table 18 Percent of Samples with Residues Exceeding MRL

Data origin (tested year)	Sample group		Tested samples No.	Exceeding MRL samples No.	%
Hyogo, Japan (1995-2001)	Domestic	Vegetable	449	3	0.67
		Fruit	146	0	0.0
	Imported	Vegetable	79	0	0.0
		Fruit	275	1	0.36
USDA[33] (2000)		Vegetable	3488	11	0.32
		Fruit	4652	7	0.15
USFDA[34] (2000)	Domestic	Vegetable	986	1	0.10
		Fruit	978	1	0.10
	Imported	Vegetable	1850	7	0.38
		Fruit	1609	0	0.0
Ontario, Canada[36] (1991-1995)		Vegetable	1536	49	3.19
		Fruit	802	25	3.12
Egypt[38] (1996)		Vegetable	1092	3	0.27
		Fruit	487	4	0.82
Denmark[37] (1995-1996)	Domestic	Vegeta.and fruit	1078	6	0.56
	Imported	Vegeta.and fruit	1437	14	0.97

第二節　複数農薬の検出率とリスク評価

第一節では、痕跡値を含めると、複数農薬の検出事例は、農薬が検出された検体の 6-7 割にのぼることがわかった。今後は、複数農薬の残留を総合的に取り締まる基準値の設定も必要になってくる。そのための基礎資料として、ここでは、定量限界値 0.01ppm 以上の検出に限定して、検出農薬数の分布を再解析するとともに、5 種以上の農薬の同時検出事例を明らかにした。

Table 19 に、代表的な農薬について、一日摂取許容量（ADI）と食品衛生法における残留農薬基準値（MRL）を示した。ADI は農薬間で 1000 倍以上の差があり、全体としては、ADI が小さいものには低い MRL が設定され、規制が強化されている。殺

虫剤の MRL は、概ね殺菌剤よりも低い。そこで、複数農薬の作用に相乗効果がないと仮定した場合の同時残留リスクを評価する 1 つの指標として、検出された農薬の残留値の基準値に対する比率の合計値の導入を試みた。

Table 19 Relationship between ADI and MRL in the Representative Pesticide

Pesticide	ADI (mg/kg b.w./day)	MRL[a] (ppm)						
		Brown rice	Cucumber	Tomato	Spinach	Baby pea	Apple	Strawberry
[Insecticide]								
Dieldrin	**0.0001**	ND	0.02	0.02	ND	ND	ND	ND
Quinalphos	**0.00011**	———	———	———	———	———	0.02	0.02
Ethoprophos	**0.00025**	0.005	0.02	0.02	———	0.02	———	0.02
Diazinon	**0.002**	0.1	0.1	0.1	0.1	———	0.1	0.1
Chlorpyrifos	**0.01**	0.1	0.1	0.5	0.01	0.1	1.0	0.5
Carbaryl	**0.02**	1.0	———	———	1.0	———	1.0	———
Cypermethrin	**0.05**	———	0.5	2.0	2.0	0.05	2.0	2.0
[Fungicide]								
Bitertanol	**0.0015**	———	0.5	———	———	———	0.6	1.0
Imazalil	**0.025**	0.05	0.5	0.5	———	———	5.0	2.0
Iprodione	**0.12**	3.0	5.0	5.0	5.0	25	10	20

[a] Maximum residue limits established under the Food Sanitation Law.

【結果と考察】

(1) 検出農薬数の分布

1 つの検体から残留濃度 0.01ppm 以上で検出された農薬数の分布を Table 20 および 21 に示した。農産物の分類ごとの集計を下段に示したが、5 種以上の複数農薬は、国内産では果実 11 検体(7.5%)、野菜 6 検体(1.4%)、輸入品では柑橘類 7 検体(4.6%)、その他の果実 1 検体(0.8%)、野菜 1 検体(1.3%)から検出されており、全検体中の検出率は 2.4%であった。

また、農産物ごとの検出農薬数の分布を上段に示した。国内産（Table 20）では、りんご 5 検体、トマト 3 検体、いちご 3 検体、および、ピーマン、なす、春菊、ぶどう、日本なし、すもも各 1 検体に、輸入品（Table 21）では、オレンジ 2 検体、グレープフルーツ 3 検体、レモン 2 検体、および、いちご、未成熟えんどう各 1 検体に、5 種以上の複数農薬の残留がみられた。

Table 20 Distribution of Multiple Pesticide Residues (≥0.01ppm) Detected on Domestic Samples

Sample		No. of detected residues						Total positive		Tested
Group	Commodity	1	2	3	4	5	6	samples	(%)[a]	samples
<Cereals>	Rice	9	2	1	0	0	0	12	(25.5)	47
	Buckwheat	1	0	0	0	0	0	1	(10.0)	10
<Beans>	Soy bean	1	1	0	0	0	0	2	(14.3)	14
	Azuki bean	2	0	0	0	0	0	2	(40.0)	5
	Broad bean	0	0	0	0	0	0	0		1
<Vegetables>	Celery	1	2	1	2	0	0	6	(75.0)	8
	Cucumber	9	5	2	1	0	0	17	(70.8)	24
	Tomato	10	4	1	2	1	2	20	(69.0)	29
	Komatsuna	4	2	0	0	0	0	6	(66.7)	9
	Sweet pepper	4	1	1	0	1	0	7	(58.3)	12
	Eggplant	10	3	1	0	0	1	15	(53.6)	28
	Lettuce	6	6	4	0	0	0	16	(53.3)	30
	Spinach	5	4	1	0	0	0	10	(50.0)	20
	Chinese cabbage	8	4	2	0	0	0	14	(46.7)	30
	Pumpkin	1	1	0	1	0	0	3	(42.9)	7
	Chrysanthemum	5	2	0	0	1	0	8	(40.0)	20
	Carrot	3	4	0	0	0	0	7	(33.3)	21
	Burdock	3	0	0	0	0	0	3	(33.3)	9
	Welsh onion	1	3	1	0	0	0	5	(23.8)	21
	Baby kidney bean	2	1	0	0	0	0	3	(23.1)	13
	Cabbage	5	3	0	0	0	0	8	(22.2)	36
	Potato	1	2	0	0	0	0	3	(15.0)	20
	Cauliflower	1	0	0	0	0	0	1	(14.3)	7
	Garden radish	2	2	0	0	0	0	4	(13.8)	29
	Japanese mashroom	1	0	0	0	0	0	1	(12.5)	8
	Soy bean, green	1	0	0	0	0	0	1		2
	Udo	1	0	0	0	0	0	1		2
	Chingensai	1	0	0	0	0	0	1		2
	Leek	1	0	0	0	0	0	1		1
	Turnip	1	0	0	0	0	0	1		1
	Aona	0	1	0	0	0	0	1		1
<Teas>	Tea	2	1	1	0	0	0	4	(100.0)	4
<Fruits>	Melon	4	3	2	0	0	0	9	(90.0)	10
	Japanese persimmon	4	3	0	0	0	0	7	(77.8)	9
	Grape	6	5	2	2	1	0	16	(76.2)	21
	Apple	4	5	2	1	5	0	17	(73.9)	23
	Japanese pear	7	3	2	0	1	0	13	(72.2)	18
	Strawberry	1	0	0	0	2	1	4	(66.7)	6
	Peach	2	1	1	0	0	0	4	(44.4)	9
	Watermelon	6	0	1	0	0	0	7	(31.8)	22
	Mandarin orange	1	3	0	0	0	0	4	(22.2)	18
	Japanese plum	1	0	0	1	1	0	3		3
	Fig	0	1	0	0	0	0	1		2
	Japanese apricot	0	0	0	1	0	0	1		1
	Summer orange	1	0	0	0	0	0	1		1
Total	Cereals	10	2	1	0	0	0	13	(20.3)	64
Total	Beans	3	1	0	0	0	0	4	(20.0)	20
Total	Nuts & seeds	0	0	0	0	0	0	0	(0.0)	18
Total	Vegetables	87	50	14	6	3	3	163	(36.3)	449
Total	Teas	2	1	1	0	0	0	4	(100.0)	4
Total	Fruits	37	24	10	5	10	1	87	(59.6)	146
	Total	139	78	26	11	13	4	271	(38.7)	701

[a] Detection rates are calcurated for commodities more than 4 samples tested.

Table 21 Distribution of Multiple Pesticide Residues (≥0.01ppm) Detected on Imported Samples

Sample		No. of detected residues						Total positive		Tested
Group	Commodity	1	2	3	4	5	6	samples	(%)[a]	samples
<Beans>	Soy bean	1	0	0	0	0	0	1	(6.7)	15
<Vegetables>	Baby pea	1	1	0	1	0	1	4	(100.0)	4
	Okura	0	1	0	1	0	0	2	(66.7)	3
	Japanese mashroom	2	0	0	0	0	0	2	(50.0)	4
	Pumpkin	4	1	0	0	0	0	5	(25.0)	20
	Broccoli	5	0	1	0	0	0	6	(20.0)	30
	Asparagus	2	0	0	0	0	0	2	(18.2)	11
	Sweet pepper	1	0	0	0	0	0	1		1
<Citrus fruits>	Orange	4	12	18	12	2	0	48	(98.0)	49
	Grapefruit	4	26	11	5	2	1	49	(87.5)	56
	Lemon	11	15	9	4	2	0	41	(85.4)	48
<Other fruits>	Strawberry	1	1	0	1	1	0	4	(100.0)	4
	Banana	22	14	4	1	0	0	41	(87.2)	47
	Cherry	3	1	2	0	0	0	6	(85.7)	7
	Pineapple	4	11	1	0	0	0	16	(80.0)	20
	Grape	2	2	0	0	0	0	4	(80.0)	5
	Melon	2	2	0	0	0	0	4	(40.0)	10
	Kiwi fruit	3	0	0	0	0	0	3	(12.0)	25
Total	Cereals	0	0	0	0	0	0	0	(0.0)	14
Total	Beans	1	0	0	0	0	0	1	(4.5)	22
Total	Nuts & seeds	0	0	0	0	0	0	0	(0.0)	1
Total	Vegetables	15	3	1	2	0	1	22	(27.8)	79
Total	Citrus fruits	19	53	38	21	6	1	138	(90.2)	153
Total	Other fruits	37	31	7	2	1	0	78	(63.9)	122
	Total	72	87	46	25	7	2	239	(61.1)	391

[a] Detection rates are calcurated for commodities more than 4 samples tested.

(2) 複数農薬の検出例

Table 22 および 23 に 5 種以上の複数農薬が検出された検体について、残留値を食品衛生法の残留農薬基準値若しくは農薬取締法の登録保留基準値とともに示した。

国内産（Table 22）の春菊はダイアジノンが残留農薬基準値を、ジメトエートとイソキサチオンが登録保留基準値を超過した検体で、いずれも春菊に適用のない農薬が使用されていた。トマトはフェントエートが登録保留基準値を超過した検体で、隣接する黒大豆に散布した農薬が付着したと聞いている。なすには現在プロチオホスの残留農薬基準値が設定されていないが、1993 年以前に設定されていた登録保留基準値（野菜 0.1ppm）を超過する残留がみられた。果実では、基準値を超過した農薬の残留はみられなかった。全体として、殺虫剤と殺菌剤の組み合わせで検出される事例が多く、基準値を超過した検体以外では、特にリスクが予想されるような基準値に近い濃度での残留事例はなかった。

Table 22 Domestic Agricultural Products Containing more than 5 Residues (FYs 1995-2001)

Commodity (Date of tested)	Multiple pesticide residues from 1 sample, Residue / MRL[a] (ppm) Insecticide	Fungicide
Chrysanthemum (1997.12)	Diazinon 0.94 / 0.1, Permethrin 0.52 / 3.0, Dimethoate 1.26 / *1*, Omethoate 0.25, Isoxathion 4.64 / *0.1*, Phenthoate Tr.[b] / *0.1*	Diphenyl Tr.
Egg plant (1998.11)	Chlorfenapyr 0.03 / 1, Fenobucarb 0.02 / 0.5, Endosulfan 0.09 / *0.5*, Methomyl 0.04 / *0.5*, Prothiofos 0.12	Fludioxonil 0.04 / 2
Sweet pepper (1998.6)	Acrinathrin 0.08 / 1, Cypermethrin 0.03 / 2.0, Chlorfenapyr 0.22 / *1*, Endosulfan 0.06 / *0.5*	Procymidone 0.03 / 5
Tomato (1999.2)	Acephate 0.08 / 15.0, Methamidophos 0.07 / 2.0, Buprofezin 0.01 / *1*, Methidathion 0.02 / *2*	Dichlofluanid 0.37 / 15, Diethofencarb 0.01 / 5.0
Tomato (1999.9)	Cypermethrin 0.02 / 2.0, Etofenprox 0.02 / 2 , Phenthoate 0.30 / *0.1*	Procymidone 0.33 / 5, Diethofencarb 0.06 / 5.0
Apple (2000.11)	Chlorpyrifos 0.01 / 1.0, Dicofol 0.02 / 3.0, Cyfluthrin Tr. / 1.0, Fenitrothion Tr. / 0.2, Tebufenpyrad Tr. / 0.5, Bromopropylate 0.04 / *2*	Iprodione 0.55 / 10, Triflumizole 0.02 / 2.0
Apple (2002.1)	Carbaryl 0.22 / 1.0, Chlorfenapyr 0.02 / 1, Chlorpyrifos 0.02 / 1.0, Bifenthrin Tr. / 0.5, Fenpropathrin Tr. / 5, Propargite 0.20	Captan 1.13 / 5.0
Grape (2001.8)	Acephate 0.02 / 5.0, Methamidophos 0.01, Cyfluthrin 0.02 / 1.0	Iprodione 0.36 /25, Kresoximmethyl 0.13 / 15
Japanese pear (2000.9)	Dicofol 0.33 / 3.0, Silafluofen 0.03 / 2 , Methomyl 0.05 / *1*	Iprodione 0.01 / 10 , Difenoconazole Tr. / 1, Captan 0.69 / *5.0*,
Japanese plum (1999.7)	Cypermethrin 0.01 / 1.0, Fenvalerate 0.08 / 10, Fenitrothion 0.01	Bitertanol 0.02 / 1.0, Iprodione 0.43 / 10
Strawberry (1998.5)	Acetamiprid 0.02 / 5, Pyridaben 0.08 / 2.0, Tebufenpyrad 0.05 / 1	Iprodione 0.26 / 20, Triflumizole 0.02 / 2.0, Procymidone 0.02 / 10
Strawberry (1999.5)	Acetamiprid 0.11 / 5, Dichlorvos 0.02 / 0.3, Ethiofencarb 1.57 / 5.0, Tebufenpyrad 0.02 / 1	Myclobutanil 0.03 / 1.0, Procymidone Tr. / 10

[a] Pesticide Residues Standards established under the Food Sanitation Law or Standards for Withholding Registration of Pesticides on Crop Residues established under the Agricultural Chemicals Regulation Law (in Italic letter).
[b] Tr. indicates trace level residue (ca. 0.001-0.01ppm) was detected.

輸入品（Table 23）では、柑橘類から防かび剤が複数検出され、基準値に対する残留値の比率の合計値が 100%を超える事例もあるが、ポストハーベスト農薬として使用される防かび剤は果皮に高濃度に残留するため、人への影響は少ないと考えられる。その他、果実からはクロルピリホス、ジコホール等が同時検出された。また、中国産未成熟えんどうからは、殺虫剤を中心にメタミドホス、オメトエート等、日本で残留基準値が設定されていない農産物-農薬の組み合わせでの残留も含めて、多数の農薬が検出された。未成熟えんどうには、シペルメトリンの基準値が他の野菜よりも低く設定されており、基準値に対する残留値の比率の合計値は、フェンバレレート、トリアジメノールとの和で 88%となった。

Table 23 Imported Agricultural Products Containing more than 5 Residues (FYs 1995-2001)

Commodity (Date of tested)	Multiple pesticide residues from 1 sample, Residue / MRL[a] (ppm) Insecticide	Fungicide
Baby pea (China) (2000.12)	Cypermethrin 0.03 / 0.05, Fenvalerate 0.01 / 0.10, Chlorpyrifos Tr.[b] / 0.1, Dicofol Tr. / *2*, Dimethoate Tr. /*1*, Omethoate 0.06, Methamidophos 0.12, Chlorfenapyr 0.01, Fenpropathrin Tr.	Triadimenol 0.18 / *1*
Orange (USA) (1995.11)	Chlorpyrifos 0.03 / 0.3, Dicofol 0.35 / *3*	Imazalil 0.64 / 5.0, Thiabendazole 1.74 / 10, *o*-Phenylphenol 0.27 / 10
Orange (Chile) (2001.10)	Chlorpyrifos 0.01 / 0.3, Chlorfenvinphos 0.01 / 5.0, Dicofol 0.03 / *3*	Imazalil 1.51 / 5.0, Thiabendazole 2.60 / 10,
Grapefruit (USA) (2001.11)	Dicofol 0.03 / *3*, Ethion 0.18 / *0.3*	Imazalil 3.03 / 5.0, Thiabendazole 7.43 / 10, *o*-Phenylphenol 0.06 / 10
Grapefruit (USA) (2002.1)	Chlorpyrifos 0.06 / 0.3, Methidathion 0.36 / *5*	Imazalil 0.82 / 5.0, Thiabendazole 1.00 / 10, *o*-Phenylphenol 0.08 / 10, Azoxystrobin 0.04
Lemon (USA) (1998.1)	Chlorpyrifos 0.15 / 0.3, Dicofol 0.06 / *3*	Imazalil 3.59 / 5.0, Thiabendazole 2.65 / 10, *o*-Phenylphenol 0.09 / 10
Lemon (USA) (1999.2)	Malathion 0.02 / 4.0, Carbaryl 0.05	Imazalil 0.32 / 5.0, Thiabendazole 2.49 / 10, *o*-Phenylphenol 0.66 / 10
Strawberry (USA) (1997.8)	Dicofol 0.02 / 3.0, Malathion 0.01 / 0.5, Carbaryl 0.41	Iprodione 0.01 / 20, Myclobutanil 0.04 / 1.0

[a] Pesticide Residues Standards established under the Food Sanitation Law or Standards for Withholding Registration of Pesticides on Crop Residues established under the Agricultural Chemicals Regulation Law (in Italic letter).
[b] Tr. indicates trace level residue (ca. 0.001-0.01ppm) was detected.

(3) 輸入冷凍野菜のリスク評価

輸入冷凍野菜中の残留実態調査では、27 検体中 13 検体から農薬が検出され、9 検体が複数検出であった（Fig.14）。複数農薬が検出された中国産冷凍未成熟いんげんと冷凍ほうれんそうについて、基準値に対する残留値の比率の合計を算出してリスク評価を行った（Table 24）。未成熟いんげんでは、モノクロトホスの残留値が登録保留基準値の 80%に達し、他の農薬の残留も加算すると、基準値に対する残留値の比率の合計値が 100%を超えた。モノクロトホスには残留農薬基準は設定されていないが、ADI は 0.6 μg/kg/day と低く、複数農薬の汚染も考慮すれば、規制を考えなければならない残留例である。また、ほうれんそうには、クロルピリホスとシペルメトリンが基準

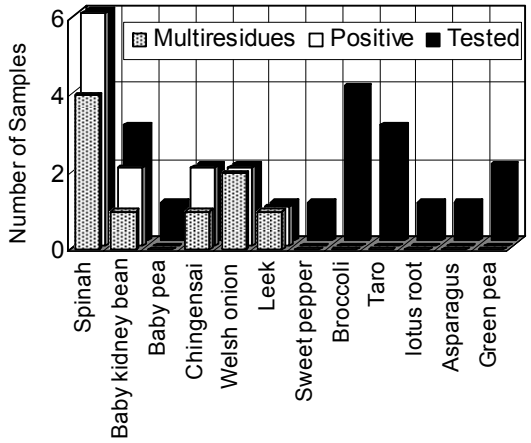


Fig.14 Number of samples tested and containing detectable pesticide residues for each commodity

値レベルで残留しており、クロルピリホスの基準値が他の野菜に比べて低く設定されていることも考慮すべきであるが、同時残留リスクの検討も必要である。

Table 24 Imported Frozen Vegetables Containing Multiple Pesticide Residues (FY 2002)
(Residue (ppm)／MRL (ppm), %)

Baby kidney bean (China)				(2002.7)	Spinach (China)				(2002.9)
	Residue		MRL[a]	(%)		Residue		MRL[a]	(%)
Chlorpyrifos	0.01	／	0.2	5.0	Chlorpyrifos	0.01	／	0.01	100.0
Dimethoate	0.03	／	*1*	3.0	Methamidophos	0.01			
Omethoate	0.11				Parathionmethyl	Tr.	／	1.0	
Methamidophos	0.06				DDT	Tr.	／	0.2	
Monocrotophos	0.04	／	*0.05*	80.0	Cypermethrin	1.93	／	2.0	96.5
DDT	0.01	／	0.2	5.0	Fenvalerate	0.04	／	0.5	8.0
Dicofol	0.07	／	*2*	3.5					
Buprofezin	Tr.[b]								
Pyridaben	Tr.	／	2.0						
Methomyl	0.03	／	*0.5*	6.0					
Isoprocarb	Tr.								
Cypermethrin	0.04	／	0.5	8.0					
Fenvalerate	0.03	／	1.0	3.0					
Fenpropathrin	0.02								
Propargite	0.01								
Triadimenol	0.01	／	*1*	1.0					
Total (Residue／MRL)%				114.5	Total (Residue／MRL)%				204.5

[a] Pesticide Residues Standards established under the Food Sanitation Law or Standards for Withholding Registration of Pesticides on Crop Residues established under the Agricultural Chemicals Regulation Law (in Italic letter).
[b] Tr. indicates trace level residue (ca. 0.001-0.01ppm) was detected.

第三節　小括

1995 年度から 2001 年度の 7 年間に国内産 701 検体、輸入品 391 検体、合計 1092 検体の農産物を分析した。国内産の約半数および輸入品の約 3 分の 1 からは農薬が検出されなかったが、国内産 271 検体（39%）からのべ 504 農薬が、輸入品 239 検体（61%）からのべ 531 農薬が定量限界値 0.01ppm 以上で検出された。これらの検出検体のうち、国内産 132 検体(49%)、輸入品 167 検体(70%)には、複数農薬が残留した。

のべ検出農薬数のうち、国内産で 266 農薬(53%)、輸入品で 195 農薬(37%)の残留値は、残留農薬基準値の 10%未満であった。残留農薬基準値の超過は、国内産 3 検体、輸入品 1 検体にみられたのみであるが、基準値の設定されていない農産物-農薬の組み合わせでの検出が、国内産の 37%、輸入品の 20%を占め、特に、輸入野菜では 61%もあり、新たな基準の設定が早急に必要である。

さらに、5 種以上の複数農薬の残留は、国内産 17 検体、輸入品 9 検体にみられた。そこで、複数農薬が同時残留した場合のリスク評価のための 1 つの指標として、検出された農薬の残留値の基準値に対する比率の合計値を算出した結果、中国産冷凍野菜から、指標値が 100%を超える事例が見つかった。これらは、複数農薬の相加効果を考慮した残留基準値の設定が必要であることを示唆した。

総　括

私が開発した多成分一斉分析法で分析可能な食品衛生法での規制農薬 163 種について、農産物 10 検体を対象とした残留実態調査を行った場合の本法と厚生労働省の告示法[3)]並びにその迅速化を図った通知法[19)]との比較を Table 25 にまとめた。本法では、1 通りの試験法で GC/MS による一斉分析を行い、この調査を 3 日で終えることができる。一方、告示法では 70 通りの試験法を実施する必要があり、約 200 日を要し、実際的ではない。また、迅速化のために厚生労働省が通知した GPC を用いる方法では、約 120 農薬の同時抽出が可能であるが、GPC の段階で終夜運転が必要で、かつ、5 つの分画に分けて 5 種類の機器で分析するため、所要日数は最低でも 5 日となる。さらに、GPC 法では、本法の 6 倍の 6L の溶媒が必要である。したがって、本法は通知法よりも多くの農薬に適用でき、迅速、かつ溶媒使用量の大幅削減が可能であり、経済性および環境配慮の面からも優れている。

Table 25　多成分一斉分析法と告示分析法の比較 (10 検体を対象)

	秋山法	告示法	通知法（GPC法）
試験法数	163農薬→ 1試験法	163農薬→ 70試験法	約120農薬→ 1試験法
試験溶液数	1検体につき 1	1検体につき 70	1検体につき 5
分析機器	GC/MS	GC-FPD,NPD,ECD HPLC-UV,FL(ﾎﾟｽﾄｶﾗﾑ) (確認) GC/MS,LC/MS	GC-FPD,NPD,ECD HPLC-FL (ﾎﾟｽﾄｶﾗﾑ) (確認) GC/MS
所要日数	3日	200日	5日
溶媒使用量	1 L	400 L	6 L

本法を用いて行った農産物中の残留農薬モニタリング結果を米国[34)]および EU[54)]のデータと比較して Table 26 にまとめた。兵庫県における残留農薬の検出率は 58%で、米国や EU に比べて高い値になっているが、これは検出限界値が低いこと、検査対象農薬が多いことに由来する。一方、違反率は基準値を超えたものだけを違反としているので、基準のない農薬が検出された場合も違反としている米国や EU に比べて低くなっている。しかし、昨年（2002 年）は、中国産冷凍野菜中の残留農薬や無登録農薬の販売

Table 26　残留農薬モニタリングの国際比較

	兵庫県 (1995-2001)	米国FDA (2000)	EU (1996-2001)	日本(厚労省) (1999)
検出率	58%	40%	30%	0.70% [b]
違反率	0.4%	2.6% [a]	2-7% [a]	0.02% [b]

[a] 米国及びEUでは基準のない農薬が検出された場合にも違反となる国が多い。
[b] 厚労省の統計は検査の検体数ではなく、検査項目総数(検体数×検査項目)に対する率としている。

ポジティブリスト制
食品衛生法に基づく残留基準が設定されていない農薬が残留する食品の流通を禁止する措置

使用が大きな社会問題になり、実態調査の結果、輸入品では使用農薬が異なり、国内産でも使用農薬や使用方法が守られていない場合があり、基準のない農薬の残留も多くみられることがわかった。この結果、厚生労働省では、残留農薬の規制体制の見直しが行われ、2006 年度からは、基準のない農薬が残留する食品の流通を認めないポジティブリスト制に移行する方針が出された[55]。そのためには、今後 3 年間で新たに約 200 農薬に残留農薬基準を設定するとともに、すべての農産物-農薬の組み合わせに基準を追加する必要があり、その準備がすすめられている。これに伴い、より多くの農薬を迅速に分析するシステムが、リスク管理上必須となり、本法は、ポジティブリストに対応できる試験法として、厚生労働省の検討委員会においても重要視されている。したがって、我々も、本法による分析対象の拡大に努めなければならない。

また、本法を用いて行った複数農薬の残留実態調査結果は、わが国での農薬残留状況を示す代表例として斎藤[54]により紹介されたほか、1998-2000 年度厚生科学研究「食品中化学物質の相互作用等に関する調査研究」の依頼で、複数農薬の暴露評価のための基礎資料として報告した。

GC/MS を用いた本法は、SCAN モードでの分析を主体とし、データ解析のためのイオンクロマトグラムの自動印刷を可能にしたことから、農薬数の増加には容易に対応できる。したがって、新たに基準が設定される農薬のうち、GC 分析が可能なものは、大部分、この GC/MS による多成分一斉分析に組み込むことができる。一方、GC 分析に適さない農薬に対しては、Fig.15 に示したように LC/MS 分析を併用することで、残留農薬のリスク管理に強力に寄与できるものと考えている。

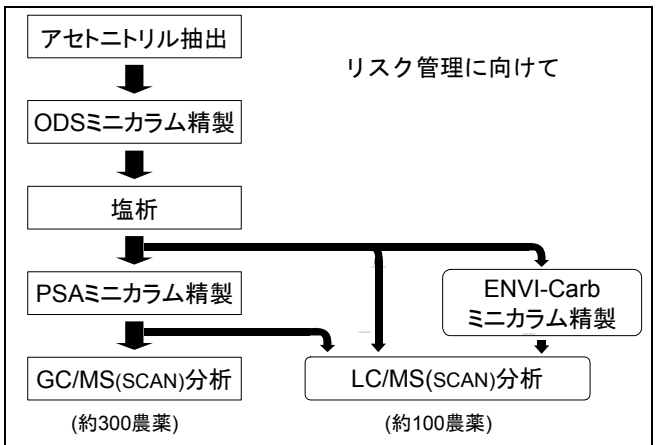


Fig. 15　残留農薬多成分一斉分析法の展望

結　論

1. 残留農薬の多成分一斉スクリーニング分析に GC/MS を導入した。SCAN モードでのデータ取り込みとイオンクロマトグラムの自動印刷により、保持時間の近接する多数のピークの分離定量を可能とし、同定の信頼性と定量の正確さを確保した。この方法によって分析時間を大幅に短縮し、2003 年 3 月現在、農薬 232 種および代謝物 26 種の同時分析が可能であることを確認した。

2. ODS および PSA の 2 種類の SPE 用ミニカラムを用いた精製法により、溶媒の使用量を削減し、GC/MS 分析で妨害ピークとなる脂肪酸等を除去して、迅速な試験溶液の調製を可能にした。

3. 1995 年度から 2001 年度の 7 年間に、農産物 1092 検体の残留農薬実態調査を行った結果、全体として 58%の検体から農薬が検出されたが、残留濃度は基準値の 10%未満のものが多かった。違反率は 0.4%と低かったが、基準値のない農薬の残留も認められた。

4. 複数農薬が同時残留した場合のリスク評価のための 1 つの指標として、検出された農薬の残留値の基準値に対する比率の合計値を算出した結果、中国産冷凍野菜から、指標値が 100%を超える事例が見つかった。これにより、複数農薬の残留を考慮した基準値設定の必要性を示した。

5. ポジティブリスト制の導入に向けて、より多数の農薬の迅速な監視が要求されるが、私が開発した SCAN モード多成分一斉分析法を土台に、国および地方でのリスク管理に強力に寄与できる体制が確立できた。

謝　辞

本研究をまとめるにあたり、御懇切なる御指導、御高閲を賜りました大阪大学大学院薬学研究科　西原　力教授に謹んで感謝の意を表します。

本論文作成中、有益な助言と暖かい御配慮をいただきました兵庫県立健康環境科学研究センター　寺西　清健康科学部長に厚くお礼申し上げます。

本研究は兵庫県立健康環境科学研究センターにおいて遂行したものであり、研究の推進にあたり、御指導、御鞭撻を賜りました川村　隆所長、辻　正彦前食品薬品部長に深く感謝いたします。また、実験の一部を担当していただいた吉岡直樹研究員をはじめ、お世話になりました健康科学部ならびに元食品薬品部の皆様に心からお礼申し上げます。

参考文献

1) 厚生省告示第 239 号: 平成 4 年 10 月 27 日

2) 厚生省告示第 68 号: 平成 5 年 3 月 4 日

3) 厚生労働省告示第 94 号: 平成 14 年 3 月 13 日

4) Lee, S.M., Papathakis, M.L., Feng, H.-M.C., Hunter, G.F., & Carr, J.E.: Multipesticide residue method for fruits and vegetables: California Department of Food and Agriculture. Fresenius J. Anal. Chem., 339, 376－383 (1991).

5) Cairns, T., Luke, M.A., Chiu, K.S., Navarro, D., & Siegmund, E.G.: Multiresidue Pesticide Analysis by Ion-trap Technology: A Clean-up Approach for Mass Spectral Analysis. Rapid Commun. Mass Spectrom., 7, 1070－1076 (1993).

6) 秋山由美、矢野美穂、三橋隆夫、武田信幸、辻　正彦: 固相抽出法を用いた農産物中残留農薬の GC/MS による多成分一斉分析. 食衛誌, 37, 351－362 (1996).

7) 秋山由美、吉岡直樹、矢野美穂、辻　正彦： 残留農薬多成分分析法の新規農薬への適用. 兵庫衛研報, 31, 117－125 (1996).

8) 秋山由美、吉岡直樹、三橋隆夫、武田信幸、辻　正彦: 自動前処理装置を用いた農産物中残留農薬の多成分スクリーニング法. 食衛誌, 38, 363－371 (1997).

9) Akiyama, Y., Yoshioka, N., & Tsuji, M.: Studies on Pesticide Degradation Products in Pesticide Residue Analysis. J. Food Hyg. Soc. Japan, 39, 303－309 (1998).

10) 秋山由美、吉岡直樹、辻　正彦: 平成 9 年度に残留基準設定が諮問された農薬の多成分一斉スクリーニング分析法への適用. 兵庫衛研報, 33, 114－119 (1998).

11) 秋山由美、吉岡直樹、辻　正彦: 平成 10 年度に残留基準設定が諮問された農薬の多成分一斉スクリーニング分析法への適用. 兵庫衛研報, 34, 145－149 (1999).

12) 吉岡直樹、秋山由美、辻　正彦: 平成 11 年度に残留基準設定が諮問された農薬の多成分一斉分析法への適用. 兵庫衛研報, 35, 123－126 (2000).

13) 吉岡直樹、秋山由美、辻　正彦: 11 種農薬の GC/MS による多成分一斉スクリーニング法への適応性の検討. 兵庫衛研報, 36, 105－108 (2001).

14) Fillion, J., Hindle R., Lacroix, M., & Selwyn, J.: Multiresidue Determination of Pesticides in Fruit and Vegetables by Gas Chromatography－Mass-Selective Detection and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. J. AOAC Int., 78, 1252－1266 (1995).

15) Fillion, J., Sauve, F., & Selwyn, J.: Multiresidue Method for the Determination of Residues of 251 Pesticides in Fruits and Vegetables by Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. J. AOAC Int., 83, 698－713 (2000).

16) Sheridan, R. S. & Meola, J. R.: Analysis of Pesticide Residues in Fruits, Vegetables, and Milk by Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. J. AOAC Int., 82, 982－990 (1999).

17) Lehotay, S.J. & Eller, K.I.: Development of a Method of Analysis for 46 Pesticides in Fruits and Vegetables by Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. J. AOAC Int., 78, 821－830 (1995).

18) Lehotay, S.J.: Determination of Pesticide Residues in Nonfatty Foods by Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Collaborative Study. J. AOAC Int., 85, 1148－1166 (2002).

19) 厚生省生活衛生局長通知: 残留農薬迅速分析法の利用について. 衛化第 43 号, 平成 9 年 4 月 8 日.

20) Obana, H., Hori, S., Okihashi, M., & Nishimune, T.: Determination of organochlorine pesticides and synthesized pyrethroid pesticides in vegetables and fruits by GC/MS with negative chemical ionization. Jpn. J. Food Chem., 1, 2－8 (1994).

21) 小川正彦、坂井　亨、大熊和行、松本　正、久松由東、中澤裕之: 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, 48－61 (1997).

22) 柴田吉有、小山真由美、佐藤ひろみ、中尾和子、津田麻弓、園田正則、田中文隆: 残留農薬多成分分析のための GPC 及び積層ミニカラムによる同時精製法. 食衛誌, 39, 241－250 (1998).

23) 上野英二、大島晴美、斉藤　勲、松本　浩: アセトニトリル抽出，GPC 及びミニカラム精製，デュアルカラム GC-ECD による食品中の多成分残留農薬分析. 食衛誌, 41, 178－187 (2000).

24) 根本　了、佐々木久美子、衛藤修一、斉藤　勲、酒井　洋、高橋哲夫、外海泰秀、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. 食衛誌, 41, 233－241 (2000).

25) 上村聖子、大垣寿美子、板野一臣、藤田忠雄: 農産物中残留農薬の GC-ITMS による多成分一斉分析. 大阪市立環科研報告, 62, 56－69 (2000).

26) Nemoto, S., Sasaki, K., Toyoda, M., & Saito, Y.: Effect of Extraction Conditions and Modifiers on the Supercritical Fluid Extraction of 88 Pesticides. J. Chromatogr. Sci., 35, 467－477 (1997).

27) 吉井公彦、津村ゆかり、中村優美子、石光　進、外海泰秀、土屋　鍛、木村実加、関口幸弘: 超臨界流体抽出及び GC、HPLC による穀類中残留農薬の多成分一斉分析法. 食衛誌, 40, 68－74 (1999).

28) Kaihara, A., Yoshii, K., Tsumura, Y., Ishimitsu, S., & Tonogai, Y.: Multi-residue Analysis of 18 Pesticides in Fresh Fruits, Vegetables and Rice by Supercritical Fluid Extraction and Liquid Chromatography-Electrospray Ionization Mass Spectrometry. J. Health Sci., 48, 173－178 (2002).

29) 永山敏廣、小林麻紀、塩田寛子、田村行弘: 国内産農作物中の農薬残留実態. 食衛誌, 35, 652－660 (1994).

30) 永山敏廣、小林麻紀、塩田寛子、田村行弘: 輸入農作物中の農薬残留実態. 食衛誌, 36, 643－655 (1995).

31) 永山敏廣、小林麻紀、伊藤正子、田村康宏、塩田寛子、友松俊夫: 市販の無農薬及び減農薬栽培表示農産物の農薬残留実態（1988~1994 年度）. 食衛誌, 38, 464－469 (1997).

32) 小川正彦、阪本晶子、大熊和行、松本　正: 食用花等中の残留農薬の実態調査. 日食化誌, 5, 24－31 (1998).

33) U.S. Department of Agriculture (2002) 'Pesticide Data Program-Annual Summary Calendar Year 2000', Online. Available HTTP: <http://www.ams.usda.gov/science/pdp/00summ.pdf> (accessed 2 Nov. 2002).

34) U.S. Food and Drug Administration (2002) 'Pesticide Program: Residue Monitoring 2000', Online. Available HTTP: <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/pes00rep.htmL> (accessed 2 Nov. 2002).

35) Neidert, E. & Saschenbrecker, P.W.: Occurrence of Pesticide Residues in Selected Agricultural Food Commodities Available in Canada. J. AOAC Int., 79, 549－566 (1996).

36) Ripley, B.D., Lissemore, L.I., Leishman, P.D., Denomme, M.A. & Ritter, L.: Pesticide Residues on Fruits and Vegetables from Ontario, Canada, 1991-1995. J. AOAC Int., 83, 196－213 (2000).

37) Juhler, R.K., Lauridsen, M.G., Christensen, M.R. & Hilbert, G.: Pesticide Residues in Selected Food Commodities: Results from the Danish National Pesticide Monitoring Program 1995-1996. J. AOAC Int., 82, 337－358 (1999).

38) Dogheim, S.M., Gad Alla, S.A., & El-Marsafy, A.M.: Monitoring of Pesticide Residues in Egyptian Fruits and Vegetables During 1996. J. AOAC Int., 84, 519－531 (2001).

39) Dejonckheere, W., Steurbaut, W., Drieghe, S., Verstraeten, R., & Braeckman, H.: Monitoring of Pesticide Residues in Fresh Vegetables, Fruits, and Other Selected Food Items in Belgium, 1991-1993. J. AOAC Int., 79, 97－109 (1996).

40) 林　裕造: 農薬暴露評価の精密化について. 食品衛生研究, 49, 39－48 (1999).

41) 秋山由美、吉岡直樹、矢野美穂、三橋隆夫、武田信幸、辻　正彦、松下純雄: 農産物中の残留農薬の実態調査 (1994~1996 年度) . 食衛誌, 38, 381－389 (1997).

42) Akiyama, Y., Yoshioka, N., & Tsuji, M.: Pesticide Residues in Agricultural Products Monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYs 1995 – 1999. J. AOAC Int., 85, 692－703 (2002).

43) 吉岡直樹、秋山由美、辻　正彦: 冷凍フライドポテト、パスタ、ビール、トマト加工品等の加工食品中の残留農薬実態調査. 兵庫健環研年報, 1, 165－168 (2002).

44) Akiyama, Y., Yoshioka, N., & Tsuji, M.: Solid-Phase Extraction for Cleanup of Pesticide Residues Suspected as Endocrine Disruptors in Foods. J. Health Sci., 46, 49－55 (2000).

45) Wylie, P.L. & Uchiyama, K.: Improved Gas Chromatographic Analysis of Organophosphorus Pesticides with Pulsed Splitless Injection. J. AOAC Int., 79, 571－577 (1996).

46) Grob Jr., K.: Band Broadening in Space in Splitless Injection. J. Chromatogr., 324, 251－259 (1985).

47) 秋山由美、吉岡直樹、辻　正彦: カーバメイト系農薬の迅速スクリーニング分析における HPLC 移動相の検討. 兵庫衛研報, 32, 179－183 (1997).

48) 農薬残留分析法研究班編集: 最新農薬の残留分析法（1995）中央法規出版, 東京.

49) Erney, D.R., Gillespie, A.M., & Gilvydis, D.M.: Explanation of the matrix-induced chromatographic response enhancement of organophosphorus pesticides during open tubular column gas chromatography with splitless or hot on-column injection and flame photometric detection. J. Chromatogr., 638, 57－63 (1993).

50) 堤　泰造、西田朋代、坂本充司、久米田慶子: 残留農薬検査における業務管理について. 徳保環セ年報, 18, 9－17 (2000).

51) Okihashi, M., Kitagawa, Y., Akutsu, K., Obana, H., & Hori, S.: Determination of Seventeen Pesticide Residues in Agricultural Products by LC/MS. J. Food Hyg. Soc. Japan, 43, 389－393 (2002).

52) Obana, H., Okihazhi, M., Akutsu, K., Kitagawa, Y., & Hori, S.: Determination of Acetamiprid, Imidacloprid, and Nitenpyram Residues in Vegetables and Fruits by High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection. J. Agric. Food Chem., 50, 4464－4467 (2002).

53) Akiyama, Y., Yoshioka, N., & Tsuji, M.: Determination of 10 Sulfonyl Urea Herbicides in Unpolished Rice by Solid-Phase Extraction Cleanup and LC-Diode Array Detection. J. Food Hyg. Soc. Japan, 43, 99－103 (2002).

54) 斉藤　勲: 欧米諸国における食品中農薬残留状況. 食品衛生研究, 52, 29－45 (2002).

55) 厚生労働省医薬局食品保健部企画課長: 食品衛生規制の見直しについて. 事務連絡, 平成 14 年 11 月 8 日.

主論文

1. 秋山由美、矢野美穂、三橋隆夫、武田信幸、辻　正彦: 固相抽出法を用いた農産物中残留農薬の GC/MS による多成分一斉分析. 食衛誌, 37, 351－362 (1996).

2. Akiyama, Y., Yoshioka, N., & Tsuji, M.: Studies on Pesticide Degradation Products in Pesticide Residue Analysis. J. Food Hyg. Soc. Japan, 39, 303－309 (1998).

3. Akiyama, Y., Yoshioka, N., & Tsuji, M.: Solid-Phase Extraction for Cleanup of Pesticide Residues Suspected as Endocrine Disruptors in Foods. J. Health Sci., 46, 49－55 (2000).

4. Akiyama, Y., Yoshioka, N., & Tsuji, M.: Pesticide Residues in Agricultural Products Monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYs 1995 – 1999. J. AOAC Int., 85, 692－703 (2002).

5. Akiyama, Y. & Yoshioka, N.: Pesticide residues in food. *In* Preedy, V. R. & Watson, R. R.(ed.), Annual Reviews in Food and Nutrition: Toxic and Pathological Aspects, first issue, p.398－442, Taylor & Francis, London and New York (2003).

参考論文

1. 秋山由美、武田信幸、足立一彦: 農産物中カーバメイト系農薬の沈殿法による精製及びベンジル誘導体化 GC/MS による分析法の検討. 食衛誌, 36, 42－49 (1995).

2. 秋山由美、辻　正彦、松本美穂、三橋隆夫、武田信幸、足立一彦: 食品中残留農薬分析への亜鉛沈殿法の適用. 兵庫衛研報, 30, 30－34 (1995).

3. 秋山由美、吉岡直樹、矢野美穂、辻　正彦: 残留農薬多成分分析法の新規農薬への適用. 兵庫衛研報, 31, 117－125 (1996).

4. 秋山由美、吉岡直樹、三橋隆夫、武田信幸、辻　正彦: 自動前処理装置を用いた農産物中残留農薬の多成分スクリーニング法. 食衛誌, 38, 363－371 (1997).

5. 秋山由美、吉岡直樹、矢野美穂、三橋隆夫、武田信幸、辻　正彦、松下純雄: 農産物中の残留農薬の実態調査(1994~1996 年度). 食衛誌, 38, 381－389 (1997).

6. 秋山由美、吉岡直樹、辻　正彦: カーバメイト系農薬の迅速スクリーニング分析における HPLC 移動相の検討. 兵庫衛研報, 32, 179－183 (1997).

7. 秋山由美、吉岡直樹、辻　正彦: 平成 9 年度に残留基準設定が諮問された農薬の多成分一斉スクリーニング分析法への適用. 兵庫衛研報, 33, 114－119 (1998).

8. 秋山由美、吉岡直樹、辻　正彦: 平成 10 年度に残留基準設定が諮問された農薬の多成分一斉スクリーニング分析法への適用. 兵庫衛研報, 34, 145－149 (1999).

9. 吉岡直樹、秋山由美、辻　正彦: 平成 11 年度に残留基準設定が諮問された農薬の多成分一斉分析法への適用. 兵庫衛研報, 35, 123－126 (2000).

10. 吉岡直樹、秋山由美、辻　正彦: 11 種農薬の GC/MS による多成分一斉スクリーニング法への適応性の検討. 兵庫衛研報, 36, 105－108 (2001).

11. Akiyama, Y., Yoshioka, N., & Tsuji, M.: Determination of 10 Sulfonyl Urea Herbicides in Unpolished Rice by Solid-Phase Extraction Cleanup and LC-Diode Array Detection. J. Food Hyg. Soc. Japan, 43, 99－103 (2002).