

Table 2. The list of investigated pesticides

No.	Pesticide	Detected*	No.	Pesticide	Detected	No.	Pesticide	Detected
1	2,4,5-T		76	Endosulfan	*	149	Parathion	
2	2,4-D	* <sup>b</sup>	76	Endrin	*	160	Parathion-methyl	*
3	Acophate	*	77	EPN	*	161	PCNB	
4	Acetamiprid	*	78	EPTC		162	Pencosazole	
5	Azinphos-methyl	*	79	Egrocab		163	Pendimethalin	*
6	Alachlor	*	80	Ethioncarb		164	Permethrin	*
7	Aldicarb		81	Ethion	*	165	Phosalone	*
8	Aldrin		82	Ethionprophos		166	Phorate	
9	Aminocarb		83	Ethionprophos	*	167	Phosalone	*
10	Amifraz		84	Etoksazole	*	168	Phosmet	
11	Azinphos-methyl	*	85	Etridiazol		169	Phosphamidon	
12	Azoxystrobin <sup>c</sup>	*	86	Etrimpheos		160	Phoxim	
13	Bendiocarb		87	Fenarmol	*	161	Piperophos	
14	Bifenox		88	Fenitrothion	*	162	Pirimicarb	
15	Bifenthrin	*	89	Fenobucarb	*	163	Pirimiphos-methyl	*
16	Bifenthrin	*	90	Fenofthiocarb	*	164	Prilalchlor	
17	Bromophos-ethyl		91	Fenoxycarb	*	165	Probenazole	*
18	Bromophos-methyl		92	Fenprophathrin	*	166	Procymidone	*
19	Bromopropylate	*	93	Fenulfethion		167	Profenofos	*
20	Bufencarb		94	Fenthion	*	168	Promeacarb	
21	Buprofezin	*	95	Fenvalerate	*	169	Propamocarb	
22	Butamifos		96	Perimason		170	Propamyl	
23	Butylate		97	Fluaziflam		171	Propaphos	
24	Cadusafos		98	Flucythrinate	*	172	Propargite	*
25	Cafenstrole		99	Flupiraxolil	*	173	Propiconazole	*
26	Captafol		100	Flumiazole		174	Propoxur	
27	Captan	*	101	Flutolanil	*	175	Procyamide	*
28	Carbaryl	*	102	Fluvalinate	*	176	Prothiofos	*
29	Carbofuran		103	Folpet		177	Pyraclonol	
30	Carbophenothion		104	Formothion		178	Pyrazophos	*
31	Carpropamide		105	Fosfthiazate	*	179	Pyrazoxylyl	
32	Chinomethionate	*	106	Fthalide		180	Pyributicarb	
33	Chlorfenapyr	*	107	Furametypr		181	Pyridaben	*
34	Chlorfenvinphos	*	108	Halleproxa		182	Pyridanthion	*
35	Chlorofenfen		109	HCH		183	Pyrioxone	
36	Chlorobenzilate	*	110	HCH	*	184	Pyriminobac-methyl	
37	Chlorothalonil	*	111	Hepathion	*	185	Pyrioxysten	*
38	Chlorpropham	*	112	Hepathion-epoxide		186	Pyroquilon	*
39	Chlorpyrifos	*	113	Hexaconazole	*	187	Quinalphos	*
40	Chlorpyrifos-methyl	*	114	Imazalil	*	188	Sallthion	*
41	Chlorthal dimethyl		115	Imibenconazole	*	189	Silathion	*
42	Clofentequine		116	Iprobenfos	*	190	Sulfotep	
43	Coumaphos		117	Iprodion	*	191	Sulprofos	*
44	Cumyluron		118	Isofenphos		192	Sulprofos-sulfoxid	
45	Cyanazine		119	Isofenphos-oxon		193	Tebuconazole	
46	Cyanozinphos		120	Isopocarb		194	Tebuconpyrid	*
47	Cyanozox	*	121	Isoptiothiazate	*	195	Tedialin	
48	Cyfluthrin	*	122	Isoxathion	*	196	Terbacil	
49	Cyhalothop-butyl		123	Kresoxim-methyl	*	197	Terbufos	
50	Cyhalothrin	*	124	Lenacil		198	Tetrachlorvinphos	
51	Cypermethrin	*	125	Leptophos	*	199	Tetraconazole	*
52	Cyproconazole		126	Linuron		200	Tetradifon	*
53	DDT	*	127	Malathion	*	201	Tetramethrin	*
54	Deltamethrin		128	Mecarbam		202	Thenylchlor	
55	Demeton-O		129	Mefenacet		203	Thiafentiazole	*
56	Demeton-S		130	Mepromil	*	204	Thifluzamide	
57	Demeton-S-methyl	*	131	Methoxypr	*	205	Thionocarb	
58	Dialifos		132	Methamidophos	*	206	Thiometon	
59	Diazinon	*	133	Methidathion	*	207	Toxicofos-methyl	*
60	Dichlofenthiol	*	134	Methiocarb	*	208	Tralomethrin	*
61	Dichlofuanid		135	Methomyl	*	209	Triadimenfon	*
62	Dichlorvos	*	136	Methoxychlor	*	210	Triadimenol	*
63	Dieldrin		137	Metolachlor		211	Triazine	
64	Dicofol	*	138	Methidiazin		212	Triazophos	*
65	Deltamethrin	*	139	Mevinphos	*	213	Trichlamide	*
66	Deltamethrin	*	140	Mirex	*	214	Trichlorfon	*
67	Difenoconazole	*	141	Monocrotophos	*	215	Tricyclazole	*
68	Diffenican		142	Myclobutanil	*	216	Triflumiazole	*
69	Dimethametryn		143	Naled	*	217	Trifluralin	*
70	Dimethenamid		144	Ometothate	*	218	Uniconazole	*
71	Dimethoate	*	145	Oxadiazose	*	219	Vamidothion	*
72	Dimethylvinphos		146	Oxadixyl	*	220	Vinclozolin	*
73	Disulfoton		147	Oxamy		221	XMC	
74	Ethionphos	*	148	Picrobutrazole		222	Xylycarb	
Number of detected pesticides		38			37			Total 105

\* Whether pesticide was detected or not in samples.

<sup>b</sup> Pesticide was detected in samples.<sup>c</sup> Azoxystrobin was analyzed for fiscal years 2002-2005.

Table 3. Frequency distribution table of pesticide residues found in vegetables and fruits

No.	Pesticide	Frequency		Relative frequency (%)	Cumulative relative frequency (%)	Residue (µg/g)		Number of kinds of commodities	Representative commodity (Frequency of pesticide)
		Domestic	Imported			Total	Range		
1	Chlorfenvinpyr	123	6	129	7.0	7.0	Tr- 0.36 0.61	34	Cucumber (18)
2	Iproflorfen	70	25	95	5.2	12.2	Tr- 21 0.03	25	Kiwifruit (14)
3	Chlorpyrifos	47	40	87	4.7	17.0	Tr- 1.5 0.006	23	Apple (16)
4	Cypermethrin	56	25	81	4.4	21.4	Tr- 1.0 0.03	24	Avocado (5)
5	Procyimfos	78	7	85	4.4	35.5	Tr- 0.44 0.01	24	Cucumber (17)
6	Captan	61	17	78	4.3	30.0	Tr- 1.2 0.01	23	Japanese pear (14)
7	Acetate	63	3	66	3.6	33.6	Tr- 23 0.03	25	Cabbage (7)
8	Chlorothalonil	62	6	68	3.2	36.5	Tr- 5.9 0.009	20	Egg plant (5)
9	Methidathion	26	14	40	2.6	39.6	Tr- 0.61 0.03	15	Utsunomiya orange (12)
10	Oxadixyl	45	3	48	2.6	42.2	Tr- 0.71 0.01	15	Lettuce (9)
11	Methamidophos	41	6	47	2.6	44.7	Tr- 7.2 0.01	23	Cabbage (6)
12	Fenitrothion	45	1	46	2.5	47.2	Tr- 7.3 Tr	21	Japanese pear (5)
13	Fenprothiazin	35	5	40	2.2	49.4	Tr- 3.5 0.04	15	Apple (14)
14	Imazalil	38	28	66	2.1	51.5	0.04-3.3 0.47	4	Grapefruit (14)
15	Azoxystrobin	21	16	37	2.0	53.5	Tr- 2.42 0.02	11	Mango (11)
16	Fenvalerate	31	6	37	2.0	56.5	Tr- 0.27 0.01	21	Lettuce (6)
17	Diazinon	25	9	34	1.9	57.4	Tr- 0.05 0.007	13	Kiwifruit (8)
18	Etofenprox	25	9	34	1.9	59.2	Tr- 0.13 0.006	16	Cucumber (10)
19	Azoxystrobin	31	1	32	1.7	61.0	0.006-1.9 0.02	17	Cucumber (4)
20	Permethrin	16	14	30	1.7	62.7	Tr- 1.1 0.03	16	Kiwifruit (2)
21	Carbaryl	20	11	31	1.7	64.4	Tr- 0.82 0.03	16	Apple (6)
22	Tributhion	23	3	26	1.4	65.8	Tr- 0.09 0.005	12	Grape (6)
23	Ethion	23	2	25	1.4	67.2	Tr- 17 0.02	17	Cabbage (2)
24	Thiobencarb	25	25	50	1.4	68.6	Tr- 1.8 0.36	4	Grapefruit (10)
25	Kresoxim-methyl	25	25	50	1.4	69.9	Tr- 0.14 0.02	8	Apple (7)
26	Pyridaben	24	24	48	1.3	71.2	Tr- 10 0.07	12	Utsunomiya orange (7)
27	Bupirfen	21	1	22	1.2	72.4	Tr- 0.31 0.01	11	Tomato (5)
28	Prothiofos	20	2	22	1.2	73.6	Tr- 0.40 0.005	12	Apple (4)
29	Myclobutanil	11	10	21	1.1	74.8	Tr- 0.13 0.005	9	Fig (6)
30	Bifenthrin	20	20	40	1.1	76.9	Tr- 0.06 Tr	7	Apple (9)
31	Furvalate	18	1	19	1.0	76.9	Tr- 1.0 0.006	10	Strawberry (8)
32	Malathion	12	6	18	1.0	77.9	Tr- 0.26 Tr	12	Strawberry (3)
33	Ethion	5	13	18	1.0	78.9	Tr- 0.10 0.01	5	Grapefruit (9)
34	Trifluralin	14	3	17	0.9	79.8	Tr- 0.61 0.01	11	Tomato (4)
35	Triadimenol	12	4	16	0.9	80.7	Tr- 0.47 0.02	11	Peas with pods (3)
36	Dicofol	11	5	16	0.9	81.6	Tr- 0.61 0.05	12	Utsunomiya orange (3)
37	Acinathrin	16	16	32	0.9	82.4	Tr- 0.06 0.006	6	Peach (5)
38	Diethofenathrin	12	1	13	0.8	83.2	Tr- 0.80 0.01	6	Tomato (6)
39	Triadimenol	12	3	15	0.8	84.0	Tr- 0.99 0.01	10	Apple (3)
40	Cyanoprop	13	1	14	0.8	84.7	Tr- 0.06 0.005	4	Apple (6)
41	Bifenthrin	8	4	12	0.7	85.4	Tr- 0.29 0.02	5	Banana (4)
42	Dieldrin	10	2	12	0.7	86.0	Tr- 0.03 0.005	5	Cucumber (3)
43	Tebuconazole	12	12	24	0.7	86.7	Tr- 0.15 0.02	6	Apple (4)
44	Fludioxonil	11	11	22	0.6	87.3	Tr- 0.20 0.01	4	Tomato (2)
45	Fenprothiazin	11	11	22	0.6	87.9	Tr- 0.16 0.01	5	Cucumber (3)
46	Propargite	10	10	20	0.6	88.4	Tr- 0.39 0.11	3	Apple (3)
47	EPN	9	9	18	0.6	88.9	Tr- 15 0.006	5	Parsley (2)
48	Hexaconazole	9	9	18	0.6	89.4	Tr- 0.13 0.01	5	Peach (3)
49	Chinometoconazole	9	9	18	0.6	89.9	Tr- 4.1 0.01	5	Cabbage (4)
50	Dimethoate	4	6	10	0.6	90.4	Tr- 0.10 0.006	3	Avocado (1)
51	Phenothiazin	7	2	9	0.6	90.9	Tr- 3.7 0.04	3	Carrot leaves (1)
52	Fenarimol	7	1	8	0.4	91.3	Tr- 0.03 0.01	6	Apple (3)
53	Difenoconazole	6	2	8	0.4	91.5	0.007-0.80 0.04	4	Japanese pear (3)
54	Cyfluthrin	5	3	8	0.4	92.2	Tr- 0.07 0.005	6	Apple (1)
55	Tetradifon	8	8	16	0.4	92.6	Tr- 0.66 Tr	6	Utsunomiya orange (3)

かった。

検出された農薬の回数について、国産品および輸入品別に着目すると、主に国産品から多く検出される農薬は、クロルフェナピル、プロシメドン、アセフェート、オキサジ

キシル、フェニトロチオン、アセタミプリドなどであった。一方、輸入品から多く検出される農薬は、イマザリル、キアベンタゾール、エチオンであった。イプロジオン、クロルピリホス、シベルメトリン、キャプタン、メチ

Table 3. Continued

No.	Pesticide	Frequency		Relative frequency (%)	Cumulative relative frequency (%)	Residue (µg/g)		Number of kinds of commodities	Representative commodity (Frequency of pesticide)	
		Domestic	Imported			Range	Median			
56	Toledos-methyl	7		7	0.4	93.0	Tr- 0.23	Tr	3	Lettuce (4)
57	Cymazurin	5	2	7	0.4	93.4	Tr- 0.09	0.02	5	Apple (3)
58	Trifluralin	5	1	7	0.4	93.8	Tr- 0.02	0.009	6	Cucumber (2)
59	Metolaxyl	6	1	7	0.4	94.3	0.01- 0.11	0.05	5	Cucumber (3)
60	Bomoprocylate	7		7	0.4	94.5	Tr- 0.15	0.03	3	Japanese pear (5)
61	Isaathion	6	1	7	0.4	94.9	Tr- 0.67	0.007	5	Komatsuna (3)
62	Pendimethalin	6		6	0.3	95.3	Tr- 0.05	0.02	4	Cabbage (2)
63	Trichlorfon	4	2	6	0.3	95.6	Tr- 0.34	0.04	5	Kiwifruit (2)
64	Tetraacozole	6		6	0.3	95.9	Tr- 0.12	0.01	3	Tomato (2)
65	Silafufen	3	1	4	0.2	96.1	0.008-0.15	0.03	2	Persimmon (3)
66	Flurimiphos-methyl	3	1	4	0.2	96.3	Tr- 0.05	0.006	4	Beans with pods (1)
67	Fenoxystrobin	4		4	0.2	96.5	0.006-0.73	0.32	3	Cabbage (2)
68	Chlorobenzophos	2	2	4	0.2	96.8	0.006-0.45	0.01	4	Celery (1)
69	HCH	4		4	0.2	97.0	Tr	Tr	3	Wax gourd (2)
70	Parathion-methyl	4		4	0.2	97.2	Tr	Tr	1	Avocado (4)
71	Pyridate-thion	3		3	0.2	97.4	0.02- 0.10	0.05	3	Perilla (1)
72	Dichlorvos	3		3	0.2	97.5	Tr- 0.02	0.02	3	Cucumber (1)
73	Pyriproxyfen	3		3	0.2	97.7	0.02- 0.19	0.04	1	Egg plant (3)
74	Etoxazole	2		2	0.1	97.8	0.02- 0.07	—	2	Iskogen (1)
75	DDT	2		2	0.1	97.9	Tr	—	2	Cucumber (1)
76	Fenitrothion	2		2	0.1	98.0	0.01- 0.06	—	1	Peas with pods (2)
77	Azinphos-methyl	2		2	0.1	98.1	0.007-0.09	—	1	American cherry (2)
78	Chlorpropham	2		2	0.1	98.3	0.02- 0.24	—	1	Kiwifruit (2)
79	Probenzoxol	2		2	0.1	98.4	0.15- 1.3	—	2	Komatsuna (1)
80	Triazophos	2		2	0.1	98.5	0.01- 0.02	—	2	Peas with pods (1)
81	Meprom	2		2	0.1	98.6	0.006-0.47	—	2	Apple (1)
82	Quinalphos	2		2	0.1	98.7	0.02- 0.25	—	2	Hantsaku (1)
83	Sulprofos	2		2	0.1	98.8	0.005-0.02	—	1	Egg plant (2)
84	Euplin	1	1	1	0.1	98.9	0.005	—	1	Pumpkin
85	Fenothiocarb	1		1	0.1	98.9	Tr	—	1	Kinkan
86	Methomyl	1		1	0.1	99.0	0.26	—	1	Egg plant
87	Omethoate	1	1	1	0.1	99.0	0.53	—	1	Peas with pods
88	Chlorpyrifos-methyl	1		1	0.1	99.1	0.02	—	1	Chinese cabbage
89	Pyrazophos	1		1	0.1	99.1	0.02	—	1	Burdock
90	Fenathion	1		1	0.1	99.2	Tr	—	1	Cucumber
91	Phosalone	1		1	0.1	99.2	0.01	—	1	Egg plant
92	Iprobenfos	1	1	1	0.1	99.3	0.03	—	1	Peas with pods
93	Prothiofos	1	1	1	0.1	99.3	0.01	—	1	Peas with pods
94	Dichlorfention	1		1	0.1	99.4	0.01	—	1	Japanese radish leaves
95	Propiconazole	1		1	0.1	99.5	0.006	—	1	Fig
96	Demeton-S-methyl	1		1	0.1	99.5	0.05	—	1	Spinach
97	Fenitron	1		1	0.1	99.6	Tr	—	1	Soybeans
98	2,4-D	1	1	1	0.1	99.6	0.06	—	1	Lemon
99	Fenoxycarb	1	1	1	0.1	99.7	0.21	—	1	Lemon
100	Chlorobenzilate	1	1	1	0.1	99.7	Tr	—	1	Mango
101	Fenobucarb	1		1	0.1	99.5	0.005	—	1	Egg plant
102	Flutolanil	1		1	0.1	99.8	0.02	—	1	Okra
103	Uniconazole	1	1	1	0.1	99.9	Tr	—	1	Beans
104	Vinclozolin	1		1	0.1	99.9	24	—	1	Perilla
105	Ethionphos	1		1	0.1	100.0	0.005	—	1	Japanese pear
Total		1445	285	1633						

\* Trace level (Tr) indicated that remains from 0.001 to less than 0.005 µg/g could be confirmed.

グネチオン、アブキシストロビン、ベルメドリン、カルバリル、ミクロプタールなどは、国産品、輸入品のどちらからも多く検出された。

残留濃度については、中央値を指標とすると、0.01~0.05 µg/g の範囲に含まれる農薬が多かったが、イマザリル、チアベンダゾール、フルシトリネートは0.32~0.47

µg/g と高い値を示した。

検出頻度の高い農薬ほど、より多種類の食品から検出される傾向を示したが、イマザリル、チアベンダゾール、エチオンについては、かんきつ系果実を主流とした4、5種類程度の食品に限られており、これらの農薬は、外国で使用割合が高く、用途も限定されていることが示された。

Table 4. Rate of the detected pesticides and combinations of agricultural commodities and pesticides with high frequency detected

Agricultural commodity	Number of samples		Rate (%)	Number of kinds of pesticides	Pesticides with high frequency detected (number of pesticides)
	Investigated	Detected			
<b>Domestic</b>					
<b>Vegetables</b>					
Cabbage	25	22	88	33	Chlorfenapyr (9), Acophate (7), Oxadixyl (7)
Carrot	7	0	33	3	Acophate (1), Methamidophos (1), Prothiofos (1)
Chinese cabbage	11	10	91	17	Fenvalerate (9), Chlorfenapyr (3), Ethiofos (2)
Cucumber	29	28	97	29	Chlorfenapyr (18), Procymidone (17), Endosulfan (10)
Egg plant	33	36	86	28	Chlorfenapyr (16), Chlorothalonil (8), Acophate (4)
Japanese radish	7	7	100	7	Acophate (7), Triadimenol (1)
Japanese radish leaves	8	8	100	8	Acophate (2), Fenitrothion (1), Prothiofos (1)
Japanese yam	4	3	75	6	Acophate (2), Acetamiprid (2), Methamidophos (2)
Komatsuna	26	16	62	24	Cypermethrin (8), Chlorfenapyr (3), Imazalil (3), Isoxathion (3)
Lettuce	33	28	85	24	Chlorfenapyr (9), Oxadixyl (9), Chlorothalonil (6)
Mizuna	6	2	33	3	Chlorfenapyr (1), Chlorothalonil (1), Fenitrothion (1)
Onion	6	1	17	1	Ethiofos (1)
Parsley	3	7	233	17	Fenitrothion (4), Acophate (6), Diazinon (2)
Perilla	24	17	71	20	Chlorothalonil (3), Fenitrothion (3), Procymidone (3)
Pimento	11	11	100	16	Chlorfenapyr (7), Procymidone (6), Iprodione (3)
Pumpkin	7	2	29	4	Diethrin (1), Triadimenol (1), Triadimenol (1)
Qing gong cai	16	14	88	9	Chlorfenapyr (9), Cypermethrin (6), Acetamiprid (2)
Spinach	60	18	30	18	Cypermethrin (7), Acophate (6), Methamidophos (3)
Spring onion	17	8	47	10	Cypermethrin (8), Acophate (2), EPN (1)
Tomato	32	31	97	22	Procymidone (11), Buprofezin (6), Chlorothalonil (6)
Wax gourd	6	3	50	6	HCH (2), Oxadixyl (1), Endosulfan (1)
<b>Fruits</b>					
Apple	26	24	92	32	Chlorpyrifos (16), Fenprophthrin (14), Captan (13)
Fig	9	8	89	13	Myclobutanil (6), Oxadixyl (3), Chlorfenapyr (5)
Grape	13	13	100	18	Triadimenol (8), Captan (4), Acophate (3)
Japanese pear	16	16	100	20	Captan (14), Cypermethrin (6), Fenitrothion (6)
Peach	10	10	100	20	Chlorpyrifos (9), Iprodione (7), Cyanozolin (6)
Pear	9	9	100	22	Captan (7), Kresoxim methyl (5), Diazinon (4)
Persimmon	17	16	94	15	Cypermethrin (6), Fenvalerate (4), Prothiofos (4)
Pium	7	7	100	13	Iprodione (6), Chlorpyrifos (3), Triadimenol (3)
Strawberry	19	18	95	23	Chlorfenapyr (6), Fluralinate (3), Procymidone (5)
Unshu orange	12	12	100	18	Metidathion (12), Chlorfenapyr (10), Pyridaben (2)
<b>Imported</b>					
<b>Vegetables</b>					
Broccoli	13	1	8	2	Cypermethrin (1), Fenvalerate (1)
Garlic	10	0	0	—	—
Paprika	5	5	100	5	Chlorfenapyr (3), Azoxystrobin (1), Trifluralin (1)
Peas with pods	8	7	88	27	Chlorothalonil (3), Cypermethrin (9), Triadimenol (3)
Pumpkin	8	3	38	4	Diethrin (2), Endosulfan (2), Endrin (1)
Spring onion	7	3	43	3	Dimethoate (1), Triadimenol (1), Triazophos (1)
<b>Fruits</b>					
American cherry	6	6	100	6	Myclobutanil (3), Azinphos methyl (3), Iprodione (2)
Avocado	19	16	84	12	Cypermethrin (8), Captan (6), Permethrin (6)
Banana	13	9	69	7	Chlorpyrifos (6), Bitertanol (4), Triadimenol (1)
Grapefruit	24	24	100	9	Imazalil (14), Thiabendazole (10), Ethion (9)
Kiwifruit	14	14	100	20	Iprodione (12), Diazinon (5), Permethrin (6)
Lemon	14	12	86	9	Imazalil (6), Thiabendazole (6), Chlorpyrifos (3)
Mango	12	12	100	12	Azoxystrobin (11), Chlorpyrifos (6), Cypermethrin (7)
Orange	21	17	81	7	Imazalil (14), Chlorpyrifos (10), Thiabendazole (9)
Strawberry	6	6	100	6	Iprodione (5), Myclobutanil (3), Carbaryl (4)

農産物と残留する農薬の種類や濃度との関係を明確化する事は、検査対象とする食品および農薬の選択、また測定データの解析を行う上で非常に有用な情報となる。そこで、分析した試料数が5以上ある食品については、食品ごとに農薬検出率（分析した試料数に対する農薬が検出された試料数の割合(%)）を示し、検出される頻度が高い農

薬を順に3つ示した (Table 4)。農薬検出率が50%を超える食品のうち、農薬が検出された試料数に対する検出頻度(度数)の割合が50%を超える農薬の組み合わせを以下に示した。国産野菜の群については、{クロロフェナピル/キョウリ・なす・ピーマン・ニンゲンサイ}、{プロシメド/キョウリ}、{フェントロキサソ/パセリ}、国産果実の



群については、(クロロピリホス/りんご・もも)、(ミクロブタニル/いちじく)、(キヤブタン/日本なし・西洋なし・りんご)、(イプロジオン/すもも・もも)、(メタダチオン/みかん)、(フェンプロバトリン/りんご)、(クロルフェナピル/みかん)、(クレソキシムメチル/西洋なし)、(シベルメトリン/かき)、(ピリタベン/みかん) など、輸入果実の群については、(ミクロブタニル/アメリカンチェリー・いちじ)、(クロロピリホス/バナナ・マンゴー・オレンジ)、(イプロジオン/キウイ・いちじ)、(イマザリル/レモン・オレンジ・グレープフルーツ)、(アズキシストロビン/マンゴー)、(シベルメトリン/マンゴー)、(タイアジノン/キウイ)、(カルベリル/いちじ) などであった。輸入野菜の群のうち、パプリカ、未成熟えんどうでは農薬検出率は高かったが、農薬が検出された試料数に対する検出頻度(度数)の割合が50%を超える特異的な農薬はなく、未成熟えんどうでは検出された農薬の種類数が極めて多かった。

## 2. 農薬検出率の年次推移

2001～2005年度に調査した822検体について、国産品および輸入品別に、分析した試料数、農薬が検出された試料数および農薬検出率の年次推移をTable 5に示した。国産品600検体、および輸入品222検体について調査した結果、国産品は444検体(74.0%)から、輸入品は159検体(71.6%)からそれぞれ検出率以上の農薬が検出された。秋山らの報告<sup>9)</sup>によると、2002～2004年度の農産物(穀類、豆類、および野菜・果実類)を対象とした農薬検出率は、国産品47%、輸入品61%であった。この報告と比較して農薬検出率が高い理由としては、食品の種類が多く、多種類の農薬が検出されやすい野菜・果実のみを調査対象としていることが考えられた。また、検出限界を低く設定していること、分析対象農薬数が多いことも農薬検出率が高くなる要因と考えられた<sup>10)</sup>。

農薬検出率と年度間の関係について、国産品と輸入品別に独立性の $\chi^2$ 検定を用いて統計解析した結果、国産品からの農薬検出率は、年度間で有意な差が認められた( $p < 0.001$ )。輸入品については差が認められなかった( $p > 0.05$ )。また、農薬検出率の年次推移に傾向性があるかどうかを、Mantel-extension 検定を用いて解析した結果、国産品については有意性が認められた( $p < 0.001$ )。輸入品については有意性が認められなかった( $p > 0.05$ )。国産品についての傾向の有意性をさらに詳細に検討するために、野菜・果実別に層別化して同様に解析を行った。その結果、国産野菜については、独立性の $\chi^2$ 検定、傾向性のMantel-extension 検定ともに有意性が認められた( $p < 0.001$ )。一方、国産果実については、両検定ともに有意性が認められなかった( $p > 0.05$ )。このことから、国産品について認められた傾向は、国産野菜についての傾向を反映していることが分かった。輸入品についても野菜・果実別に層別化して同様に解析したが、いずれも有意性は認められなかった( $p > 0.05$ )。

Table 5. Number of investigated samples and in which detected pesticides

Number of samples	Fiscal year					Total
	2001	2002	2003	2004	2005	
<b>Domestic</b>						
Investigated	123	126	146	162	43	600
Detected pesticides	104	94	122	91	83	444
%	84.6	74.6	83.6	56.2	76.7	74.0
<b>Imported</b>						
Investigated	62	58	49	23	30	222
Detected pesticides	42	40	38	18	21	159
%	67.7	69.0	77.6	78.3	70.0	71.6

Table 6. Number of investigated domestic samples and in which detected pesticides

Number of domestic samples	Fiscal year					Total
	2001	2002	2003	2004	2005	
<b>Vegetables</b>						
Investigated	94	94	80	137	31	436
Detected pesticides	76	64	61	67	21	289
%	80.9	68.1	76.3	48.9	67.7	66.3
<b>Fruits</b>						
Investigated	29	32	66	25	12	164
Detected pesticides	28	30	61	24	12	155
%	96.6	93.8	92.4	96.0	100	94.5

食品からの農薬検出率は、病害虫の発生状況による農薬の使用頻度や気象条件などに影響される。国産野菜における農薬検出率については、年度間のみならず、年次推移に傾向の有意性も認められたことから、年度間で増減しながらも緩やかに減少する傾向にあるものと考えられる(Table 6)。この要因の1つとして、国内における食品の安全性に対する関心の高まりを背景に、国産野菜については農薬の使用が全体的に控えられてきていることが考えられる。

## 3. 1試料当たりから検出された農薬の種類数

野菜・果実においては、1試料当たりから検出される農薬の種類が複数である場合が米や穀物<sup>11),12)</sup>などの農産物に比べて多い。そこで、1試料当たりから検出された農薬の種類数の概要と特色を把握するための検討を行った。農薬が検出された1種類以上検出された603検体を、国産野菜、国産果実、輸入野菜、輸入果実の4群に分類し、各群における1試料当たりから検出された農薬の種類数のヒストグラムをFig. 1に示した。また農薬の種類数に関する統計量をTable 7に示した。

農薬の種類数の分布については、いずれの群も左側(値の小さい側)に偏った左右非対称の分布型を示したが、国産果実はピークが他の3群よりも右側(値の大きい側)にシフトした分布となった。

統計量について、最頻値は、国産野菜、輸入野菜の1に対し、輸入果実は2、国産果実は4であった。中央値は、国産野菜、輸入野菜、輸入果実の3群はいずれも2であったが、国産果実は4であった。これらの群におけ

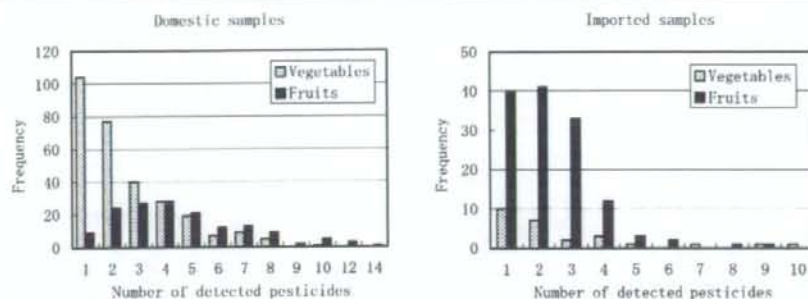


Fig. 1. Distribution of the number of different pesticides detected in each sample

Table 7. Sample statistic about the number of different detected pesticides detected in each sample

Sample statistic	Domestic		Imported	
	Vegetables	Fruits	Vegetables	Fruits
Total frequency	289	155	26	133
Kind number of detected pesticides				
Minimum	1	1	1	1
Maximum	10	14	10	9
Range	9	13	9	8
Mode	1	4	1	2
Median	2	4	2	2

る1試料当たりから検出された農薬の種類数の分布は、検定によりいずれも正規性が棄却されたことから、独立した多群の代表値の差を同時に比較する検定法であるKruskal-Wallis検定を用いて、4群間で差があるかどうかを解析した。その結果、1試料当たりから検出された農薬の種類数は、国産野菜、輸入野菜、輸入果実の3群と比較して、国産果実において有意に高いことが判明した ( $p < 0.001$ )。

#### 4. ポジティブリスト制度下の基準値に基づく過去の農薬残留データの再判定と、相対値による分類

822検体中603検体から検出された痕跡値以上の1,833農薬について、検査当時の基準値で判定した場合は12検体(累計13農薬)が基準を超えた。一方、このデータを現在のポジティブリスト制度で設定された基準値(2007.8.21時点の値に基づく)に照らして再判定した場合には、42検体(累計63農薬)が基準を超えることになる。これは、ポジティブリスト制度導入以前には基準が設定されておらず、残留濃度による基準への適合を判定することができなかった農薬についても、同制度下においては、原則すべての農薬に基準が設定され、判定が可能となるためである。そこで過去5年間に検出された農薬を、現在のポジティブリスト制度下での基準値に基づき、再判定し、“基準値の10%以下”、“基準値以下”、“基準値超過”の相対値により分類した結果をTable 8に示す。5年

Table 8. Classification of detected pesticides in samples for 5 fiscal years (2001-2005) by relative value to the maximum residue limits (MRL) enforced on May, 2006

Number of pesticides	Fiscal year					Total
	2001	2002	2003	2004	2005	
Under 10% of MRL	382	369	445	209	142	1547
%	78.9	85.8	85.7	85.6	91.0	84.4
Under MRL	69	54	58	28	14	223
%	14.3	12.6	11.2	11.5	9.0	12.2
Excess of MRL	33	7	16	7	0	63
%	6.8	1.6	3.1	2.9	0	3.4
Total	484	430	519	244	156	1833

間の総和で、検出農薬の84.4%が“基準値の10%以下”、12.2%が“基準値以下”となり、合わせて96.6%が基準値以内、3.4%が基準を超えた。さらに各検出農薬について3つの分類の割合と年度間に関連があるかどうかを独立性の $\chi^2$ 検定を用いて解析した。また、年次推移に傾向性があるかどうかをMantel-extension検定を用いて解析した。その結果、両検定ともに有意性が認められた ( $p < 0.001$ )。これは2001~2005年度にかけて基準値を超える濃度の農薬が検出される割合は増減しながらも減少する傾向を示し、基準値の10%以下の濃度の農薬が検出される

Table 9. Combinations of pesticides and agricultural Commodities in which the MRL were more likely to be exceeded

Pesticide	Number	Agricultural commodity (number of pesticides detected at levels that exceed present MRL)
Chlorpyrifos	5	Mango (3), Mangostin (1), Peas with pods (1)
Fenpropathrin	5	Peas with pods (2), Ashitaba (1), Beans with pods (1), Perilla (1)
Pyridaben	5	Unshu orange (4), Perilla (1)
Prothiophos	5	Unshu orange (2), Japanese radish leaves (1), Komatsuna (1), Spring onion (1)
Methamidophos	4	Carrot (1), Komatsuna (1), Peas with pods (1), Spring onion (1)
Acephate	3	Carrot (1), Komatsuna (1), Spring onion (1)
Cypermethrin	3	Mango (2), Avocado (1)
Dieldrin	3	Cucumber (1), Komatsuna (1), Spinach (1)
EPN	3	Parsley (2), Komatsuna (1)
Fenitrothion	2	Parsley (2)
Flucythrinate	2	Japanese radish leaves (1), Lettuce (1)
Fluvalinate	2	Japanese yam (1), Komatsuna (1)
Isoxathion	2	Komatsuna (1), Spring onion (1)
Phenthoate	2	Carrot leaves (1), Parsley (1)
Probenazole	2	Komatsuna (1), Parsley (1)
Chinomethionate	1	Parsley
Chlorothalonil	1	Mimosa
Difenoconazole	1	Peas with pods
Ethofenprox	1	Komatsuna
Fenoxycarb	1	Lemon
Flusilazole	1	Peas with pods
Flutolanil	1	Okra
Fosthiazate	1	Perilla
Imazalil	1	Peas with pods
Iprobenfos	1	Peas with pods
Iprodione	1	Perilla
Mepronil	1	Ashitaba
Triadimefon	1	Peas with pods
Triadimenol	1	Strawberry
Vinlozolin	1	Perilla
Total	63	

Underline: The pesticide is applied to "uniform limit" in this food.

Double underline: The pesticide is stipulated as "not detected" in this food.

割合は増加する傾向が有意であることを示す。

ポジティブリスト制度が2006年5月から施行されて2年が経過した。この間、数多く違反事例が報告され、その件数は施行以前に比べ増加している。しかし、このデータが示すように、5年前の2001年にポジティブリスト制度が施行されていたと仮定すると、基準値を超える濃度の農薬が検出される割合は減少していることになり、市場に流通する野菜・果実については、消費者の食の安全・安心に対する関心の高まりを背景に、生産者が適切な農薬の選択や散布方法を考慮していることがうかがわれる。

ポジティブリスト制度で設定された基準値（2007.8.21時点の値に基づく）に照らして過去のデータを再判定した場合に基準値超過となる累計63農薬と、各農薬が検出された食品をTable 9に示した。これらの分析はポジティブリスト制度施行以前に行われたので、63農薬中50農薬は実際には基準を超過したわけではない。ただし、現行のポジティブリスト制度下において厚生労働省がとりまとめた“食品中の残留農薬等の検査結果”<sup>\*)</sup>の基準値超過事例、および輸入食品監視業務ホームページ<sup>\*\*)</sup>に掲載されている“輸入食品等の食品衛生法違反事例”として報告され

た農薬と食品の組み合わせが本研究の結果にも含まれており（{クロロピリホス/マンゴー・輸入未成熟えんどう}、{フェンプロパトリン/輸入未成熟えんどう}、{シバルメトリン/マンゴー}、{ジフェノコナゾール・フルシラゾール/輸入未成熟えんどう}）、検査対象とする食品および農薬の選択に有用な情報を提供すると考えられる。特に{クロロピリホス/マンゴー}、{フェンプロパトリン/輸入未成熟えんどう}、{ピリタベン/みかん}、{プロチオホス/みかん}、{シバルメトリン/マンゴー}、{EPN・フェニトロチオン/パセリ}は、基準値を超える可能性が高い農薬と食品の組み合わせと考えられる。また、一律基準の対象となる農薬と食品の組み合わせとして、上記の{フェンプロパトリン/輸入未成熟えんどう}、{EPN・フェニトロチオン/パセリ}に加え、{フェンプロパトリン/輸入未成熟えんどう}、{プロチオホス/こまつな・ねぎ}、{アセフェート/えんどう}、{フルバリネート/こまつな}、{ジ

<sup>\*)</sup> 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長及び同部課長安全課長送付“食品中の残留農薬等の検査結果について”平成19年10月16日、食安基発第1016001号、食安監発第1016001号

<sup>\*\*)</sup> [http://www.mhlw.go.jp/topics/yuanyu/tp0130\\_1.htm](http://www.mhlw.go.jp/topics/yuanyu/tp0130_1.htm)



フェニコナゾール・フルシナゾール・イプロベンホス/輸入未成熟えんどう)なども基準値超過の可能性があり、今後残留実態をさらに調査する必要があると考えられる。

#### ま と め

2001～2005年度の愛知県における野菜・果実中の農薬残留データに基づき、ポジティブリスト制度下において効果的かつ効果的な監視・検査業務を行うための適切な食品および対象農薬の選択を可能にした。また、農薬検出率(分析試料数に対する農薬検出試料数の割合)の年次推移と傾向性、1試料当たりから検出された農薬の種類数について、国産野菜、国産果実、輸入野菜、輸入果実別に統計解析を行った。その結果、国産野菜における農薬検出率は、年度間で増減しながらも緩やかに減少する傾向を示すこと( $p < 0.001$ )、1試料当たりから検出された農薬の種類数は、国産野菜、輸入野菜、輸入果実の3群と比較して国産果実において有意に高いこと( $p < 0.001$ )が判明した。また、ポジティブリスト制度で設定された基準値に照らして過去のデータを再判定し、“基準値の10%以下”、“基準値以下”、“基準値超過”の相対値により分類し、各検出農薬について3つの分類の割合と年度間との関連、および年次推移の傾向性について統計解析を行った。その結果、2001～2005年度にかけて基準値を超える濃度の農薬が検出される割合は増減しながらも減少する傾向を示し、基準値の10%以下の濃度の農薬が検出される割合は緩やかに増加する傾向を示すことが判明した( $p < 0.001$ )。さらに、再判定した結果から、基準を超える可能性が高い農薬と食品の組み合わせを抽出し、検査対象とする食品および農薬の選択に有用な知見を得た。

#### 謝 辞

ご指導いただきました国立保健医療科学院疫学部今井博久部長、中屋裕之研究員、技術評価部の皆様ならびに山口大学医学部地域医療学福田吉治教授に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H. Multiresidue analysis of pesticides in foods using acetonitrile extraction, GPC and mini-column cleanup, and dual column GC-ECD. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **41**, 178-187 (2000).
- 2) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H. Multiresidue analysis of organophosphorus pesticides in vegetables and fruits using dual-column GC-FPD, NPD. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **42**, 385-393 (2001).
- 3) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H. Multiresidue analysis of nitrogen-containing and sulfur containing pesticides in agricultural products using dual-column GC-NPD/FPD. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **43**, 80-89 (2002).
- 4) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H. Determination of nitrogen and phosphorus containing pesticide residues in vegetables by gas chromatography with nitrogen-phosphorus and flame photometric detection after gel permeation chromatography and a two-step minicolumn cleanup. *J. AOAC Int.*, **86**, 1241-1251 (2003).
- 5) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H., Yoshimura, Y., Nakazawa, H. Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography/mass spectrometry after gel permeation chromatography and graphitized carbon column cleanup. *J. AOAC Int.*, **87**, 1003-1015 (2004).
- 6) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H., Nakazawa, H. Multiresidue analysis of pesticides in agricultural products by GC-ECD after GPC and graphitized carbon column cleanup. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **45**, 212-217 (2004).
- 7) 古川俊之、丹後俊郎、新廣 医学への統計学、東京、朝倉書店、1993、317p。(ISBN 4 254 12546 1)
- 8) 大橋陽一、春木康男、生川善雄、浅川謙人、松木秀明、SPSSによる看護・福祉・医学統計学入門(改訂版)、東京、福村出版、2004、217p。(ISBN 4 571 50004 1)
- 9) Akiyama, Y., Yoshioka, N., Ichihashi, K. Study of Pesticide residues in agricultural products towards the "Positive List" System. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **46**, 305-318 (2005).
- 10) Amakawa, E., Yamada, Y., Aoyagi, Y., Miyakoda, M., Kasuya, Y., Nagayama, T. Survey of pesticide residues in agricultural products cultivated in Tama Region, Tokyo. *Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health Annual Reports*, **58**, 221-226 (2007).
- 11) Akiyama, Y., Yoshioka, N., Taji, M. Pesticide residues in agricultural products monitored in Hyogo Prefecture, Japan, FYs 1995-1999. *J. AOAC Int.*, **85**, 692-703 (2002).
- 12) Kobayashi, M., Takano, I., Tamura, Y., Tomizawa, S., Tateishi, Y., Sakai, N., Kamijo, K., Ibe, A. Survey of pesticide residues in rice (April 1995-March 2005). *Shokuhin Eiseigaku Zasshi* (J. Food Hyg. Soc. Japan), **48**, 35-40 (2007).



## ノート

データベースソフトウェアを用いた GC/MS による  
農産食品中残留農薬の多成分一斉分析法の検討

(平成 19 年 12 月 14 日受理)

上野 英二\* 梶島 由佳 大島 晴美 大野 勉

Multiresidue Analysis of Pesticides in Agricultural Products  
by GC/MS Coupled with Database Software

Eiji UENO\*, Yuka KABASHIMA, Harumi OSHIMA and Tsutomu OHNO

Aichi Prefectural Institute of Public Health: 7-6 Nagare, Tsuji-machi,  
Kita-ku, Nagoya 462-8576, Japan; \* Corresponding author

We evaluated a multiresidue method for determination of pesticides in agricultural products by SCAN mode GC/MS coupled with three kinds of database for 253 pesticides: relative retention time, mass spectra and calibration curve (SCAN method). Twenty-six pesticides, a total of 131 pesticides were detected in samples by the SCAN method. The detection results agreed closely with those of the SIM mode GC/MS method using calibration standards (SIM method). The ratios of the SCAN method to the SIM method ranged from 0.3 to 3.1 with SD values of 0.63. It was judged that the SCAN method could be applied to the screening analysis of pesticide residues in agricultural products, provided that the sample preparation method makes it possible to effectively remove sample matrixes with minimal loss of analytes.

(Received December 14, 2007)

**Key words:** 残留農薬 pesticide residue; 農産食品 agricultural product; ガスクロマトグラフィー gas chromatography (GC); 質量分析法 mass spectrometry (MS); スキャン SCAN; 選択イオンモニタリング selected ion monitoring (SIM); データベースソフトウェア database software

## 結 言

食品衛生法改正による残留農薬規制等のポジティブリスト制度が 2006 年 5 月 29 日から導入され、GC/MS による多成分一斉分析法が普及してきている。しかし、高い分離能力を有する SIM モード GC/MS であっても、農産食品中の 100 種類を超えるような農薬成分を一斉に測定して精度良く定量することは困難である。そのため著者は、残留実態に即した 100 種類程度の農薬成分を選択した上で、簡便で効率の高いアセトニトリル抽出/水層分離法、農薬成分の損失が少なく、かつ妨害成分を効率良く除去する CPC (gel permeation chromatography, ゲル透過クロマトグラフィー) の選別分離と SPE (solid-phase extraction, 固相抽出) を効果的に組み合わせた精製法、農薬成分の安定同位体を内標準とする SIM モード GC/MS (以下、SIM 法) などを用いて、頑健性を有し、定量性に優れた多成分系統分析法<sup>1)</sup>を作成している。

今回、SIM 法で対象としていない農薬成分について、

スクリーニング分析を可能とするために、253 種類の農薬成分の保持時間、マススペクトルおよび検量線情報が登録されており、定性・定量用の標準品測定を行うことなく、残留農薬の有無、およその濃度を確認することができるデータベースソフトウェアを用いた SCAN モード GC/MS による多成分一斉分析法 (以下、SCAN 法) を作成して、日常の残留分析への応用を試みたので、その検討結果について報告する。

## 実 験 方 法

## 1. 試 料

農産食品として市販の生鮮野菜・果実類およびその水煮などの加工品を用いた。

## 2. 試薬および標準品

試薬は、和光純薬工業(株)の残留農薬試験用、水は脱イオン水を蒸留したものを用いた。

標準品および内標準品は、和光純薬工業(株)および林純薬工業(株)の残留農薬試験用を用い、アセトン-ヘキサン (50:50) で適宜希釈して検量線作成用の混合標準溶液とした。n-アルカン溶液、内標準溶液および GC/MS 性能評価

\* 連絡先  
愛知県衛生研究所 〒462-8576 名古屋市中区辻町字浜 7-6

標準溶液は、林純業工業(株)のそれぞれ *n*-アルカン混合標準溶液 II (C7~C33)、内部標準混合溶液 II およびクライテリウムサンプル混合溶液を用いた。

グラファイトカーボン SPE カラムは、ガラスリザーバー (Varian 社製、8.5 mL) に、グラファイトカーボン (Supelco 社製 Supelclean ENVI-Carb)-微結晶セルロース (Merck 社製 Avicel) 混合物 (25:75) 0.5 g、次いで無水硫酸ナトリウム 1 g を充てんしたものを GPC/SPE 装置のコレクター部に装着して用いた<sup>1)</sup>。シリカゲル/PSA SPE カラムは、Varian 社製 Bond Elut Jr-PSA (500 mg) の手前 Waters 社製 Sep-Pak Plus Silica (690 mg) を連結して用いた<sup>1)</sup>。

#### 8. 装置および条件

GPC/SPE 装置: (株)島津製作所製 GPC クリーンナップシステムを用いた。GPC 条件は、既報<sup>1)</sup>に準じて設定した。

GC/MS 装置: (株)島津製作所製 GCMS-QP2010 システム (島津ワークステーション GCMSsolution 付) に、Restek 社製の不活性処理済インサート (Custom Shimadzu liner)、J&W 社製 DB-5 ms カラム (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m) を装着して用いた。SIM 法の測定条件は、既報<sup>1)</sup>に準じて設定した。SCAN 法の測定条件は、注入口温度 250°C、カラム温度プログラム 40°C (2 min)  $\rightarrow$  8°C/min  $\rightarrow$  310°C (5 min)、キャリアーガス He、キャリアーガス流速 40 cm/sec、インターフェース温度 300°C、イオン源温度 200°C、イオン化法 EI、チューニングメソッド US EPA method 625、スキャン範囲 33~600 amu、インターバル 0.3 sec、注入量 1  $\mu$ L に設定した。

データベースソフトウェア: (株)島津製作所製 Compound Composer Ver. 1.1、データベース (農薬 253 成分)、および林純業工業(株)の農薬 MS ライブラリー 2006 を用いた。あらかじめ *n*-アルカン溶液を測定して保持時間を求めておき、Compound Composer を用いて登録してある農薬成分の保持時間を *n*-アルカンとの相対値を用いた保持指標 (リテンションインデックス) により修正したのち、データベースを島津ワークステーション

GCMSsolution に読み込んでデータ解析に使用した。

#### 4. 試験操作

##### a. 抽出

細切試料 20 g から既報<sup>1)</sup>に準じて抽出し、アセトン-シクロヘキサン (20:80) で 8 mL に定容して試料原液とした (Table 1)。

##### b. 精製

試料原液を 3,000 回転/分 で 10 分間遠心分離後、上清 4 mL を既報<sup>1)</sup>に準じて GPC の選別分離およびグラファイトカーボン SPE により精製し、さらにシリカゲル/PSA SPE により精製したのち、アセトン-ヘキサン (50:50) で 2 mL に定容して試験原液 (試料濃度 5 g/mL) とした (Table 1)。

##### c. 測定および解析

SIM 法では、試験原液 100  $\mu$ L に内標準としてアセフェート-*d*<sub>5</sub> をはじめ 14 種類の安定同位元素標識農薬の混合溶液 (10  $\mu$ g/mL) 10  $\mu$ L をシリジンスバイクして試験溶液とし、GC/MS 測定した<sup>1)</sup>。

SCAN 法では、試験原液 100  $\mu$ L に内標準として 4-クロロトルエン-*d*<sub>4</sub>、1,4-ジクロロベンゼン-*d*<sub>4</sub>、ナフタレン-*d*<sub>8</sub>、フェナントレン-*d*<sub>10</sub>、アセナフテン-*d*<sub>10</sub>、フルオランテン-*d*<sub>10</sub>、クリセン-*d*<sub>12</sub> およびピリレン-*d*<sub>12</sub> の混合溶液 (10  $\mu$ g/mL) 10  $\mu$ L をシリジンスバイクして試験溶液とし、GC/MS 測定した。ワークステーションのデータ解析画面上で、253 種類の農薬成分テーブル、および農薬成分ごとに定量的イオンの SIM クロマトグラムを表示させ、ピークを自動認識させるとともにバックグラウンド補正された MS スペクトルを表示させた。目視により保持時間、ピーク形状、QP-2010 で測定されたデータベース登録してある農薬成分のマススペクトル、イオン比、および市販の農薬 MS ライブラリーを用いたシミュレーター検索での標準マススペクトルとの類似度を確認することにより定性し、ベースラインが不適切な場合には切り直してピーク面積を再計算したのち、データベース登録してある検量線 (およそ 0.01~1  $\mu$ g/g) により保持時間の近い内標準を農薬成分に割り当てて内標準法を用いて定量した。

Table 1. Present method and QuEChERS method

	Present method	QuEChERS method
Sample volume	20 g	10 g
Internal standard	Stable isotopes	Triphenyl phosphate
Extraction, volume	Acetonitrile, 60 + 20 mL	Acetonitrile, 10 mL
Method	Homogenization	Shaking
Salting out	NaCl 7 g, phosphate buffer (pH 7.0)	Anh. MgSO <sub>4</sub> 4 g, NaCl 1 g
Concentration	Rotary vacuum evaporation	—
Re-extraction	Ethyl acetate	—
Dehydration	Anh. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Anh. MgSO <sub>4</sub>
Clean up 1	GPC/graphitized carbon column SPE	PSA dispersive SPE
Clean up 2	Tandem silica gel/PSA column SPE	—
Sample solution	Acetone-hexane (50:50)	Acetonitrile
Concentration	ca. 5 g sample/mL	ca. 1 g sample/mL

Table 2. GC/MS performance test

Compound <sup>a)</sup>	Present method		QuEChERS method	
	Retention time	Peak height	Retention time	Peak height
	after <sup>b)</sup> -before, min	after/before, %	after-before, min	after/before, %
Isocathion	-0.004	90.4	0.047	5.9
Captafol	-0.007	102.9	0.039	13.3
p,p'-DDT	-0.007	99.8	0.033	67.3
2,4-Dinitro-benzenamine	-0.008	92.4	0.047	36.3
Pentachlorophenol	-0.010	93.7	0.037	51.9
Simazine	-0.004	98.9	0.025	60.5
Fenitrothion	-0.008	86.9	0.038	44.5
Chlorpyrifos-methyl	-0.005	97.3	0.021	79.0

<sup>a)</sup> Each compound (1 µg/mL × 1 µL) was injected into the SCAN mode GC/MS system.

<sup>b)</sup> Each compound was injected after the 10th injection of a spinach extract.

Table 3. Pesticide residues found in agricultural products by the SCAN method, and the ratio to the SIM method

Pesticide residue	No. of found	Residue found, µg/g		Ratio to SIM method		Representative commodity
		Range	Average	Range	Average	
Chlorfenapyr	21	0.01-0.04	0.02	0.6-1.0	0.9	Egg plant
Cypermethrin	14	0.04-0.19	0.12	0.8-1.0	0.9	Spinach
Iprodion	12	0.02-0.19	0.11	0.3-0.8	0.5	Tomato
Chlorpyrifos	11	0.01-0.44	0.15	1.0-2.0	1.3	Apple
Fenvalerate	11	0.01-0.10	0.06	0.5-0.9	0.7	Apple
Kresoxim-methyl	9	0.01-0.22	0.06	0.3-1.4	0.8	Apple
Procymidone	7	0.03-0.14	0.08	1.0-1.9	1.5	Cucumber
Cyhalothrin	5	0.01-0.04	0.02	0.5-1.7	1.0	Apple
Fenpropathrin	5	0.01-0.15	0.09	0.3-1.0	0.7	Apple
Captan	4	0.01-0.06	0.04	0.3-3.0	1.7	Egg plant
Buprofezin	3	0.02-0.12	0.07	0.7-1.7	1.2	Pear
Chlorothalonil	3	0.01-0.18	0.07	0.4-2.7	1.7	Green perilla
Diazinon	3	0.05-0.10	0.08	0.5-1.0	0.8	Kiwifruit
Etofenprox	3	0.05-0.54	0.30	0.6-2.5	1.6	Peas with pods
Permethrin	3	0.05-1.2	0.85	0.4-1.8	1.1	Peas with pods
Pyridaben	3	0.01-0.03	0.02	1.0-3.0	2.0	Tomato
Tebufofenpyrod	3	0.01-0.05	0.03	0.3-1.0	0.7	Apple
Metaxyl	2	0.02-0.04	0.03	0.3-0.8	0.5	Qing gin cai
Methidathion	2	0.08-0.67	0.38	0.7-1.3	1.0	Iyo orange
Deltamethrin	1	0.09		0.6		Litchi
Difenoconazole	1	0.02		0.3		Perummon
Fenarimol	1	0.02		0.3		Apple
Fenitrothion	1	0.01-0.02		1.0		Iyo orange
Fludioxonil	1	0.01		1.0		Grape
Mepanipyrim	1	0.24		-		Tomato
Tolclofos-methyl	1	2.4		3.1		Lettuce
Total	131	0.01-2.4	0.11	0.3-3.1	0.98	

"-" not tested.

## 結果および考察

### 1. GC/MS性能評価試験

定性・定量結果に影響を与える大きな要因として、GC/MS装置の汚染や劣化が挙げられる。特にSCAN法では装置の状態が良好に保たれる必要があると考えられた。そこで、本試料調製法、および対照として精製操作などを簡略化した試料調製法の代表としてQuEChERS法<sup>9,10)</sup>(Table 1)により得られたホウレンソウの試験溶液について、それぞれ10回連続して測定するGC/MS装置の性能評価試験を実施した。すなわち、50%アセトン/ヘキサソル溶液、性能評価標準溶液、ホウレンソウの試験溶液(10

回連続)、50%アセトン/ヘキサソル溶液、次いで性能評価標準溶液の順に測定し、測定後の性能評価標準品ピークの保持時間の遅れと減衰について検証した。なお、性能評価標準品には、GC/MS装置の汚染部位などにより感度低下を起こしやすいものを選択した<sup>9)</sup>。

その結果をTable 2に示したように、QuEChERS法では、注入口インサートやカラム先端部分へのクロロフィル色素の付着などによって感度低下を起こしやすいイソキサ

<sup>9)</sup> 厚生労働科学研究費補助金「食品の安全・安心確保推進研究事業」検査機関の信頼性確保に関する研究」平成18年度総括・分報研究報告書、p. 29, 69-71, 108 (2007)。

チオン、カブタホールおよび $\beta$ -DDT、カラムの不活性度の低下などによって感度低下を起こしやすい2,4-ジニトロアニリン、ペンタクロロフェノールおよびシマジン、イオン源の汚染などによって感度低下を起こしやすいフェニトロチオンで測定後のピーク強度が著しく減衰した。このように QuEChERS 法は、酢酸エチル不溶物を除去するといった濃縮後の溶媒置換などがないために、試験溶液中に夾雑物が多く残存しやすく、試料によっては GC/MS 装置の汚染などが予想以上に進むものと考えられた。これに対して本試料調製法は、およそ5倍濃縮の試験溶液を用いながら保持時間の遅れがなく、ピーク強度の減衰率も低いレベルにあり、GC/MS 装置の汚染などが少ないことが確認されたことから、SCAN 法にとって適切な試料調製法であると考えられた。なお、SIM 法で対象としている農薬成分<sup>1)</sup>の SCAN 法での検出限界(S/N=3)の多くは 0.002~0.01 g/g の範囲にあった。

## 2. 市販農産食品への応用

2006年1月~6月に、野菜・果実類など102検体(20~30検体/回)の残留モニタリングを実施し、SCAN 法により26種類の農薬成分、延べ131成分を検出した(Table 3)。検出された農薬成分は、実験方法に示した手法による確認が困難な場合、その農薬成分のGPC溶出画分のみを選択的に分取してSPEにより精製する選択的GPC/SPE法<sup>2)</sup>を用いて高精度に精製/濃縮したのち、異なる分離カラムを装着したシングルインジェクションデュアルカラムGC-NPD/FPD<sup>3)</sup>などで確認した。EIモードGC/MSでは感度の低いシベルメトリンや選択性の高いイオンが見当たらないクロルフェナビルなどにおいてSCAN法により同定が困難となる場合も見受けられたが、SCAN法とSIM法の定性結果は良く一致した。また、SIM法の対象としていなかったトマト中メバニピリムを除く延べ130成分について、SCAN法とSIM法で得られた両分析値を比較したところ、Table 3に示したように(SCAN法/SIM法)比は0.3~3.1(平均値0.98、標準偏差0.63、相関係数0.89)と、SCAN法は半定量法としておおよそ満足すべき範囲にあった。農薬成分の損失が少なく、精製度が高く、かつ試料濃縮倍率の高い試験溶液が得られる試料調製法を採用することによって、SCAN法はスクリーニング分析法としての実用性が示唆される結果が得られた。

SCAN法は、定量法としてまだ検討すべき点が多い。しかし、日常の残留分析において複雑な標準品の使用などを大きく低減できる。また、健康危機管理状況下での未知成分の同定および、およその濃度を確認できると考えられ、今後の発展的展開が期待される。

## まとめ

253種類の農薬成分が登録されており、標準品測定を行うことなく、残留農薬の有無、およその濃度を確認することができるデータベースソフトウェアを用いたSCANモードGC/MSによる農産食品中残留農薬の多成分一斉分析法を作成し、残留分析への応用を試みた。その結果、適切な試料調製法を採用することによって、本法はスクリーニング分析法としての実用性が示唆される結果が得られた。

## 文 献

- 1) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, H., Yoshimura, Y., Nakazawa, H. Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography/mass spectrometry after gel permeation chromatography and graphitized carbon column cleanup. *J. AOAC Int.*, **87**, 1003-1015 (2004).
- 2) Ueno, E., Oshima, H., Matsumoto, H., Saito, I., Tamura, H. Determination of spinosad in vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography with UV and mass spectrometric detection after gel permeation chromatography and solid-phase extraction cleanup on a 2-layered column. *J. AOAC Int.*, **89**, 1641-1649 (2006).
- 3) Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnhuber, D., Schenck, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.*, **86**, 412-431 (2003).
- 4) Lehotay, S. J., Kok, A., Hiemstra, M., Bodegraven, P. Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J. AOAC Int.*, **88**, 595-614 (2005).
- 5) Ueno, E. Application of dual column GC for pesticide residues analysis in foods. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **47**, J-299-J-304 (2006).



## 報 文

NCI モード GC/MS およびデュアルカラム GC-マイクロ ECD による  
畜水産物中残留農薬の多成分分析

(平成 20 年 5 月 26 日受理)

上野英二\* 梶島由佳 大島晴美 大野 勉

Multiresidue Analysis of Pesticides in Animal and Fishery Products  
by NCI mode GC/MS and Dual-column GC-micro ECD

Eiji URNO\*, Yuka KABASHIMA, Harumi OSHIMA and Tsutomu OHNO

Aichi Prefectural Institute of Public Health: 7-6 Nagare, Tsuji-machi,  
Kita-ku, Nagoya 462-8576, Japan; \* Corresponding author

A sensitive and quantitative multiresidue method using NCI mode GC/MS and GC-micro ECD for determining pesticides in animal and fishery products was established. The crude sample extract obtained by acetone-hexane extraction for solid samples or acetonitrile extraction for liquid samples was cleaned up with a GPC/SPE system. The first GPC pesticide fraction containing lipids and pigments was selectively collected, and loaded directly onto a graphitized carbon/PSA 2-layered column. After the second GPC pesticide fraction was collected, the 2-layered column was eluted with acetone-hexane (3:7). The combined eluate was subjected to NCI-SIM/Scan mode GC/MS for semi-quantification. After fractionation by Florisil cartridge column SPE, each fraction was subjected to dual-column GC-micro ECD for quantification. Average recoveries ( $n=5$ ) of pesticides, except for chlorothalonil and some others, from fortified samples ranged from 76.8% to 107.9% with RSD values of < 9.7%.

(Received May 26, 2008)

**Key words:** 残留農薬 pesticide residue; 畜水産物 animal and fishery product; ゲル浸透クロマトグラフィー gel permeation chromatography (GPC); 固相抽出 solid-phase extraction (SPE); 負化学イオン化 negative chemical ionization (NCI); ガスクロマトグラフィー gas chromatography (GC); 質量分析法 mass spectrometry (MS); マイクロ電子捕獲型検出器 micro-electron capture detector (micro ECD)

## 緒 言

食品に残留する農薬等のポジティブリスト制度が、平成 18 年 5 月 29 日より導入され、畜水産物に対しても農薬成分の基準値が設定された<sup>\*)</sup>。これに対応するために、厚生労働省から EI (electron ionization, 電子イオン化) モード GC/MS による農薬等の一斉試験法 (畜水産物) (以下、通知法) などが通知されている<sup>\*\*)</sup>。しかし、EI モード GC/MS は、塩素系やピレスロイド系など電子親和性の高い農薬成分に対して感度が低い場合が多い、その

上、基準値の多くは 0.1 ppm 以下であり、畜水産物から抽出される大量の脂質成分などの影響もあって、性状多岐にわたる多くの残留農薬を確実に定性し、精度良く定量することが困難となる場合も少なくない。著者らは、平成 4 年度より厚生省 (現・厚生労働省) の畜産物中残留農薬の実態調査などに協力しながら、GPC (gel permeation chromatography, ゲル浸透クロマトグラフィー)、SPE (solid-phase extraction, 固相抽出)、およびデュアルカラム GC-ECD などを組み合わせた多成分系統分析法<sup>\*\*\*)</sup>を開発している。

そこで今回、さまざまな畜水産物に対処可能な頑健性を有し、特に、高感度かつ定量性に優れた多成分系統分析法を構築するために、電子親和性の高い農薬成分を選択的に

\* 連絡先

愛知県衛生研究所: 〒462-8576 名古屋市中北区はな町字流 7-6

\*\*) 厚生省告示第 370 号 (1959) 「食品、添加物等の規格基準」昭和 34 年 12 月 28 日。

\*\*\*) 厚生労働省畜産食品局食品安全部長通知 「食品に残留する農薬、原料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」平成 17 年 1 月 24 日、食安発第 0124001 号 (2005)。

\*\*) 厚生労働科学研究費補助金 食品の安全・安心確保推進研究事業 「食品中に残留する農薬等におけるリスク管理手法の精密化に関する研究」平成 18 年度最終・分担研究報告書、p. 11-21 (2007)。

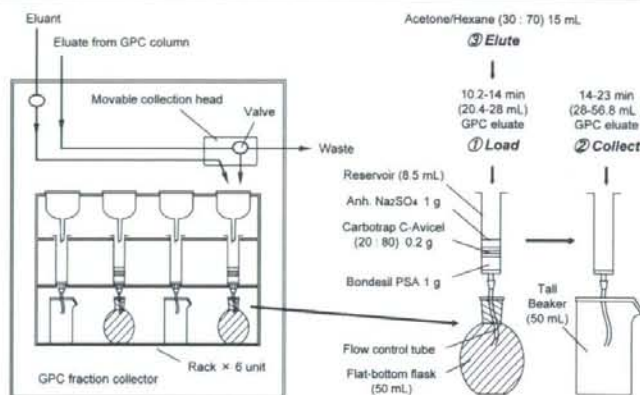


Fig. 1. Graphitized carbon-PSA two-layered column SPE after GPC

感度良く検出可能な NCI (negative chemical ionization, 負化学イオン化) モード GC/MS およびデュアルカラム GC-マイクロECD (以下, GC $\mu$ ECD) を用いた多成分分析法について検討したところ, その有用性が確認されたので報告する。

## 実験方法

### 1. 試料

牛肉, 豚肉, 鶏肉などの食肉, サケ, シジミ, エビなどの魚介類, 牛乳, 卵黄などは愛知県内の小売店で購入した。

### 2. 試薬および標準品

試薬は和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用, 水は脱イオン水を蒸留し, ヘキサンを洗浄したものを用いた。

標準品は和光純薬工業(株)製および林純薬工業(株)製の残留農薬試験用を用い, 原則としてトルエンに溶解して 1 mg/mL 標準原液とし, アセトン-ヘキサソ (5:95) で適宜希釈して検量線作成用の混合標準溶液とした。また, 標準原液を 2 グループに分けてアセトンで希釈し, 添加回収試験用の混合標準溶液とした (Table 2)。

グラファイトカーボン/PSA 二層式 SPE カラムは, Fig. 1 に示したようにリザーバー (Varian 社製 Bond Elut Reservoir, 8.5 mL, フリット付) に, PSA (Varian 社製 Bondesil PSA) 1,000 mg, グラファイトカーボン (Supelco 社製 Carbotrap C, 表面積 10 m<sup>2</sup>/g)-微結晶セルロース (Merck 社製 Avicel) (20:80) 200 mg, 次いで無水硫酸ナトリウム 1,000 mg を乾式充てんし, 流量調整管 (Supelco 社製 Valve Liner) を付け, GPC/SPE 装置に装着して用いた。フロリジールカートリッジカラムは, 和光純薬工業(株)製の Presep-C Florisil (750 mg) を用いた。

### 3. 装置および条件

吸引ろ過装置: 125 mL 容の内筒形分液漏斗に減圧用連結管, 次いで剰出ロート (60 mm $\phi$ , No. 5A ろ紙) を装着し, これを 12 連装できる木製の専用スタンドで固定して用いた<sup>24)</sup>。

試料濃縮装置: Büchi Labortechnik 社製の多検体エバポレーター Syncore Analyst (200 mL 容の濃縮管, 200 mL 容の貯留槽 (0.5 mL) 付き濃縮管, 12 検体ラック, 還流モジュール, ポンプ V-500, パキュームコントローラー V-805 付), およびロータリーエバポレーター Rotavapor (ポンプ V-700, パキュームコントローラー V-855 付) を用いた。

GPC/SPE 装置: ジーエルサイエンス(株)製の G-Prep GPC 8100 Single システム (脱気ユニット, 溶媒添加モジュールおよび SPE ラック付きフラクションコレクター/ポンプ, 内径 1 mm, 長さ 7 m のプレヒート配管および内径 0.5 mm, 長さ 1 m のポストヒート配管付きカラムオープン, オートサンフラー Midas Prep, UV-VIS 検出器 UV 702, コントロールソフトウェア GP-Link for GPC 付) に, ステレンジビニルベンゼン共重合体のハードタイプゲル (粒径 16  $\mu$ m, ポアサイズ 30 Å) を充てんした分離カラム (10 mm i.d.  $\times$  25 cm, 特注品) (昭和電工(株)製) を 2 本連結して装着し, 以下の条件により用いた。カラム温度 40°C, 溶出液アセトン-シクロヘキサソ (15:85), 流速 2 mL/min (0-14 min)  $\rightarrow$  3.2 mL/min (14-23 min)  $\rightarrow$  2 mL/min (23-25 min), 測定波長 254 nm。

GC/MS 装置: (株)島津製作所製の GCMS-QP 2010 (オートインジェクター AOC-20i, オートサンフラー AOC-20s, ワークステーション GCMSsolution 付), カラム Restek 社製 Stx-C1-Pesticides2 (0.25 mm i.d.  $\times$  30 m, 0.20  $\mu$ m, 5 m ガードカラム付), Restek 社製のインサー

ト (3.5 mm I.d., テーパー型), 注入口温度 250°C, カラム温度プログラム 80°C (1 min)→20°C/min→180°C→4°C/min→300°C (7 min), インターフェイス温度 300°C, イオン源温度 200°C, イオン化法 NCI, イオン化電圧 70 eV, 試薬ガスメタン, キャリヤーガスヘリウム, キャリヤーガス線速度 40 cm/sec, 注入量 2  $\mu$ L, 測定モード (インターバル) SIM/スキューン同時取込 (0.2/0.3 sec), スキャン範囲 60~400 m/z.

GC- $\mu$ ECD 装置: Agilent Technologies 社製の 6890 GC plus (オートサンプリャー 7673, GC ケミステーション付), シングルインジェクションデュアルカラム① Restek 社製 Stx-CLPesticides (0.25 mm I.d.×30 m, 0.25  $\mu$ m) ② Restek 社製 Stx-CLPesticides2 (0.25 mm I.d.×30 m, 0.20  $\mu$ m), Restek 社製のガードカラム (0.32 mm I.d.×2 m), Y コネクターおよびインサート (4 mm I.d., テーパー型), 注入口温度 250°C, カラム温度プログラム 80°C (1 min)→20°C/min→180°C→4°C/min→280°C (12 min), 検出器温度 300°C, キャリヤーガスヘリウム, キャリヤーガス圧プログラム 300 kPa (1 min)→108 kPa→8 kPa/min→148 kPa→1.6 kPa/min→188 kPa (12 min), メイクアップガス窒素, メイクアップガス流量 30 mL/min, 注入量 2  $\mu$ L.

#### 4. 試験操作

##### a 抽出 (固体試料)

食肉, 魚介類などの固体試料は, 必要により肉き機ですじ切りし, フードカッターで適切均一化した 20 g を量り取り, 水 10 g を加えてホモジナイズしたのち, アセトン-ヘキサン (40:60) 100 mL を加えてホモジナイズ抽出した。3000 回転/分で 5 分間遠心分離後, 上層 (ヘキサン層) を濃縮管に分取した。残さはさらにヘキサン 50 mL で抽出し, 遠心分離した。上層を合わせ, 水平方向に円運動する多検体エバポレーターでかくはんしながら適量の無水硫酸ナトリウムを加えて 5 分間脱水し, 貯留槽 (0.5 mL) 付き濃縮管にろ過後, 無水硫酸ナトリウムをヘキサン 10 mL で 2 回洗浄し, ろ液を合わせた。ろ液は多検体エバポレーターで減圧濃縮後, 残さをアセトン-シクロヘキサン (15:85) で 10 mL に定容し, 試料原液とした。

##### b 抽出 (液体試料)

牛乳, 鶏卵などの液体試料は, 必要によりフードカッターでかくはん均一化した 10 g を量り取り, アセトニトリル 70 mL を加えてホモジナイズ抽出した。3000 回転/分で 5 分間遠心分離後, 吸引ろ過装置を用いて, あらかじめ塩化ナトリウム 5 g および 1 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7) 5 mL を加えておいた 125 mL 容の円筒形濾液漏斗中に吸引ろ過した。残さはアセトニトリル 20 mL で洗い込み, 吸引ろ過した。残さ同様 5 分間脱水後, 静置し, 分離したアセトニトリル層を濃縮管に分取して多検体エバポレーターで減圧濃縮した。残さは水平方向に円運動する多検体エバポレーターでかくはんしながら, 酢酸エチル 50 mL を加えて溶解し, 適量の無水硫酸ナトリウムを

加えて 5 分間脱水後, 貯留槽 (0.5 mL) 付き濃縮管にろ過した。無水硫酸ナトリウムは, 酢酸エチル 10 mL で 2 回洗浄し, ろ液を合わせた。ろ液は多検体エバポレーターで減圧濃縮後, 残さをアセトン-シクロヘキサン (15:85) で 5 mL に定容し, 試料原液とした。

##### c 精製

試料原液中の残さが 2 g (液体試料では 1 g) を超える場合には, 残さの GPC への負荷量が 0.25 g になるようにアセトン-シクロヘキサン (15:85) でさらに希釈した。試料原液を 3,000 回転/分で 10 分間遠心分離後, 上清 1.25 mL を GPC/SPE 装置に注入し, 次のとおり操作した。Fig. 1 に示したように, ① GPC カラムからの 10.2~14 分 (20.4~28 mL) の画分はグラファイトカーボン/PSA 二層式 SPE カラムを通過させて 50~100 mL 容のナスフラスコ中に分取した。次いで, ② 14~23 分 (28~56.8 mL) の画分は 50 mL 容のトルビーカー中に直接分取した。その後コレクターヘッドをグラファイトカーボン/PSA 二層式 SPE カラム上に戻し, ③ 溶媒添加モジュールでアセトン-ヘキサン (30:70) 15 mL を添加してグラファイトカーボン/PSA 二層式 SPE カラムから④のナスフラスコ中に溶出した。トルビーカー中の試料溶液をナスフラスコ中に合わせたのち, ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し, アセトン-ヘキサン (5:95) で 1 mL に定容して GC/MS 用の試験原液とした。

この試験原液 0.4 mL をフロリジルカートリッジカラムに負荷し, ジェネラルエーテル-ヘキサン (50:50) 20 mL, 次いでアセトン-ヘキサン (30:70) 20 mL で溶出した。各溶出液はそれぞれロータリーエバポレーターで減圧濃縮後, アセトン-ヘキサン (5:95) で 1 mL に定容して GC- $\mu$ ECD 用の試験原液 (第 1 画分, 第 2 画分) とした。

##### d 定性および定量

GC/MS ワークステーションのデータ解析画面上で, SIM クロマトグラムと MS スペクトルを表示させ, 目視により保持時間, イオンの強度比, および MS ライブラリーを用いたシミュレーション検査での標準マススペクトルとの類似度を確かめることにより定性したのち, 絶対検量法により定量して参考値とした。

次いで, GC- $\mu$ ECD ワークステーションのデータ解析画面上で, 混合標準溶液と試験原液 (第 1 画分, 第 2 画分) のクロマトグラムをそれぞれ並列させ, 目視により保持時間, 溶出画分, およびピーキングの有無などピーク形状を確認することにより定性したのち, 原則として Stx-CLPesticides2 カラムから得られたクロマトグラムを用いて, 絶対検量法により定量した。なお, 各画成分, および第 1 画分, 第 2 画分の両方に溶出する農薬成分 (Table 1) については, ピーク面積の和により定量した。

##### 結果および考察

###### 1. 対象農薬と分析法

著者が 2006 年 9 月~2007 年 8 月に, 肉類, 魚介



Table 1. Retention time, monitor ion, detection limit, and elution of compounds from GPC and the SPE columns

Compound	NCI mode GC/MS				Dual-column GC- $\mu$ ECD			GPC elution volume (mL)	Elution rate* (%)			
	RT (min)	Ion set	Monitor ion (m/z)		Detection limit* (ng/g)	RT (min)			Carbotrap C <sub>18</sub> Bondwell PSA column	Presep-C Florisil		
			Target	Qualifier		Stx-CLP ( $\mu$ ECD1)	Stx-CLP2 ( $\mu$ ECD2)	Frac. 1		Frac. 2		
Beef tallow							15-24					
Mackerel oil							15-26					
Stearic acid							17-21	0				
Palmitic acid							18-22	0				
Decanoic acid							21-25	0				
Octanoic acid							22-26	0				
Astaxanthin							18-22	0				
$\alpha$ -HCH	11.42	1	70.9	72.9	0.005	9.30	10.98	0.007	28-32	93	95	0
Diazinon	12.47	1	169.0	170.0	0.1	10.22	11.99	0.1	23-27	92	96	0
$\gamma$ -HCH	12.57	1	70.9	72.9	0.01	10.06	12.07	0.008	29-33	93	94	0
$\beta$ -HCH	12.87	1	70.9	72.9	0.009	10.31	12.35	0.02	27-31	95	95	0
Dimethoate	13.03	1	157.0	159.0	0.05	10.96	12.51	0.1	35-39	96	0	81
Cyanophos	13.54	1	134.0	141.0	0.003	11.70	13.00	0.02	33-37	93	94	0
$\delta$ -HCH	13.87	1	70.9	72.9	0.02	10.76	13.30	0.01	28-30	99	95	0
Chlorothalonil	14.50	2	265.9	263.9	0.004	12.38	13.92	0.03	35-39	88	75	19
Chlorpyrifos methyl	14.62	2	211.8	213.9	0.03	11.73	14.03	0.02	29-34	96	97	0
Vinclozolin	14.82	2	241.0	243.0	0.002	13.23	14.23	0.02	36-30	97	101	0
Tolclofos-methyl	15.01	2	249.9	251.9	0.05	12.06	14.41	0.03	30-34	98	99	0
Chlorpyrifos	16.19	3	312.9	314.9	0.04	13.05	15.53	0.03	26-30	100	94	0
Fenitrothion	16.42	3	168.0	277.0	0.2	14.01	15.76	0.04	32-36	102	98	0
Malathion	16.46	3	157.0	172.1	0.2	13.86	15.81	0.2	27-31	97	93	0
$p,p'$ -Dichlorodiphenyl ether	16.55	3	249.9	251.9		13.36	15.86					
Triadimefon	16.71	3	127.0	129.0	0.03	14.50	16.03	0.04	25-29	93	16	78
Fthalide	18.14	4	271.8	269.8	0.008	14.82	17.39	0.01	38-43	86	38	59
Bromophos ethyl	18.26	4	357.8	355.8	0.1	14.96	17.02	0.02	25-29	96	96	0
Phenthoate	18.57	4	157.0	159.0	0.1	14.82	17.83	0.1	29-33	99	98	0
Triflumizole	18.68	4	286.0	288.0	0.3	16.95	17.94	0.1	23-28	97	0	102
$\alpha$ -Endosulfan	18.81	4	241.8	239.8	0.06	15.27	18.04	0.01	26-30	97	100	0
Procymidone	19.04	4	282.0	283.0	3	16.90	18.28	0.05	27-31	99	95	0
Captan	19.25	4	150.1	149.1	0.3	15.35	18.47	0.08	33-37	99	79	14
$p,p'$ -DDE	19.36	4	317.9	315.8	4	15.26	18.63	0.01	28-30	96	98	0
Prothiofos	19.38	4	300.8	302.8	0.1	15.67	18.64	0.03	25-29	94	99	0
Hexaconazole	19.81	5	257.0	259.0	0.5	16.30	18.93	0.1	25-29	97	0	94
Dieldrin	19.90	5	345.8	343.8	4	16.09	19.08	0.01	28-32	98	95	0
Buprofezin	20.23	5	136.0	137.0	0.7	16.40	19.43	0.7	24-28	95	93	0
Flutolanil	20.41	5	303.0	322.0	3	17.00	19.58	0.5	23-28	98	97	0
Oxadiazon	20.41	5	344.0	346.0	0.2	18.03	19.62	0.07	22-27	97	97	0
Kresoxim-methyl	20.94	6	174.1	107.0	0.1	18.00	20.13	0.05	28-33	89	94	0
Endrin	21.09	6	271.9	273.9	2	16.86	20.23	0.03	28-32	97	98	0
Isoprothiolane	21.14	6	362.0	364.0	0.09	16.60	20.31	0.05	31-35	94	5	95
leoxathion	21.60	6	169.0	170.0	0.2	18.08	20.76	0.1	38-32	98	96	0
Myclobutanil	21.70	6	288.1	290.0	1	18.80	20.86	0.3	27-31	98	0	93
$p,p'$ -DDD	21.73	6	70.9	72.9	0.3	17.34	20.87	0.02	26-30	96	97	0
$\beta$ -Endosulfan	21.96	6	241.9	239.8	0.2	17.67	21.08	0.02	28-33	97	98	0
Chlorfenvinpyr	21.98	6	348.9	346.9	0.006	19.83	21.14	0.02	23-28	100	97	0
Ethion	22.35	6	185.0	187.0	0.08	18.24	21.49	0.07	24-28	101	104	0
$p,p'$ -DDT	22.99	6	70.9	72.9	0.3	18.35	22.10	0.02	26-30	96	98	0
Endrin aldehyde <sup>f</sup>	23.36	6	271.9	269.9		19.35	22.44					
Iprodion metabolite	23.79	6	294.0	292.0	3	19.48	22.93	0.6	28-33	96	34	61
Endosulfan-sulfate	24.50	7	385.8	387.7	0.1	20.88	23.58	0.06	28-33	97	96	0
Bifenthrin	24.96	7	386.1	241.0	0.3	20.75	24.05	0.07	20-25	98	92	0
Bromopropylate	25.41	7	78.0	60.9	0.5	21.06	24.44	0.04	24-28	98	79	16
Dicofol	25.69	7	282.0	264.0	0.4	20.22	24.71	0.04	25-29	96	93	0
Iprodion	25.80	7	301.0	303.0	3	22.25	24.85	0.3	28-33	99	31	63
Fenpropathrin	26.25	7	141.1	142.1	0.05	22.37	25.29	0.1	23-28	102	98	0
Endrin ketone <sup>f</sup>	26.67	7	307.9	305.9		21.87	25.64					
Tetraflon	27.71	8	319.9	317.8	0.008	23.46	26.68	0.02	31-36	98	102	0
Cyhalothrin I	27.87	8	241.0	243.0	0.07	24.76	26.90	0.1	21-26	94	93	0
Acenathrin I	27.87	8	333.0	167.0	0.08	25.59	26.92	0.3	19-24	98	92	0



Table 1. Continued

Compound	NCI mode GC/MS				Dual-column GC $\mu$ ECD			GPC			Elution rate* (%)	
	RT (min)	Ions	Monitor ion (m/z)		Detection Limit <sup>a</sup> (ng/g)	RT (min)	Detection Limit (ng/g)	elution volume (mL)	Carbotrap C/ Roodasil PSA column	Presep-C Florial		
			Target	Qualifier						Frac. 1	Frac. 2	
Cyhalothrin 2	28.41	8	241.0	243.0		25.37	27.42	31-26	96	92	0	
Acrinathrin 2	28.43	8	333.0	167.0		26.16	27.46	19-24	98	96	0	
Fenarimol	29.00	8	276.0	276.0	0.06	23.77	27.92	0.04	28-33	86	25	69
Permethrin 1	29.49	8	207.0	209.0	2	24.01	28.45	0.1	23-28	98	97	0
Acetamiprid	29.88	8	96.1	97.1	2	27.43	28.80	0.7	40-45	83	0	67
Permethrin 2	29.92	8	207.0	209.0		24.58	28.87		23-28	96	95	0
Pyridaben	30.31	8	217.0	219.0	0.4	25.14	29.23	0.2	23-28	97	97	0
Cyfluthrin 1	31.73	9	207.0	209.0	0.3	27.74	30.65	0.3	23-28	96	98	0
Cyfluthrin 2	32.03	9	207.0	209.0		28.19	30.95		23-28	98	97	0
Cyfluthrin 3	32.19	9	207.0	209.0		28.30	31.11		23-28	97	96	0
Cyfluthrin 4	32.33	9	207.0	209.0		28.62	31.25		23-28	100	98	0
Cypermethrin 1	32.40	9	207.0	209.0	0.5	27.82	31.31	0.3	23-28	98	95	0
Cypermethrin 2	32.72	9	207.0	209.0		28.29	31.65		23-28	99	97	0
Cypermethrin 3	32.87	9	207.0	209.0		28.36	31.80		23-28	97	97	0
Cypermethrin 4	33.02	9	207.0	209.0		28.70	31.96		23-28	96	98	0
Flucythrinate 1	33.17	9	243.0	199.1	0.2	29.09	32.13	0.2	23-28	94	98	0
Flucythrinate 2	33.66	9	243.0	199.1		29.59	32.69		23-28	99	96	0
Fenvalerate 1	34.70	9	211.0	213.0	0.1	29.72	33.94	0.2	23-28	104	100	0
Phthalate 1	34.96	9	294.0	296.0	0.1	31.37	34.34	0.5	20-25	103	97	0
Fluralinate 2	35.12	9	294.0	296.0		31.47	34.58		20-25	101	106	0
Fenvalerate 2	35.22	9	211.0	213.0		30.26	34.66		23-28	99	102	0
Tralometrin 1	36.07	9	296.8	216.9	4	30.69	35.90	0.5	26-31	101	100	0
Difencenzoazole 1	36.22	9	310.0	312.0	3	30.61	36.11	0.9	30-35	99	0	81
Difencenzoazole 2	36.33	9	310.0	312.0		30.73	36.27		30-35	98	0	78
Tralometrin 2	36.62	9	296.8	216.9		31.32	36.79		26-31	97	100	0
Aoxyetrolin	39.24	9	371.0	356.0	0.6	32.37	41.13	0.2	36-41	85	0	93

\* Detection limits calculated for a signal-to-noise ratio of 3 for standard solution (S/N=3).

<sup>a</sup> Average of 3 experiments.

<sup>b</sup> Degradation product of dicofol.

<sup>c</sup> Degradation product of endrin.

瓶、牛乳、卵類などの畜産物 120 検体を対象として、GC/MS や LC/MS/MS などを用いて実施した約 300 種農薬成分の残留実態調査では、46 検体から DDT 類、エンドスルファンおよび HCH 類など 41 種/延べ 143 成分が検出されている。そのうち 36 種/延べ 133 成分 (全体の 93%) は、比較的残留性の高い塩素などのハロゲン原子を含むものや、同様に電子親和性を有するカルボニル基などを有するものであり、これらを選択的に検出可能な NCI モード GC/MS の有用性が示唆された。しかし、NCI モード GC/MS は、検量線の直線範囲が 2 オーダー程度と狭く、その上、GC 注入部の活性部位で生じるマトリックス効果<sup>2)</sup>によるピーク強度の上昇や、イオン化部で生じるマトリックスの共存下でのイオン化効率の変動によるものと考えられる測定値のばらつきも認められたことから、定量性の点で問題があると考えられた<sup>25, 26)</sup>。そこで、NCI モード GC/MS に比べて選択性の点では劣るが、類推の検出特性を有し、従来の GC-ECD に比べて高感度かつ再現性に優れている GC $\mu$ ECD<sup>27)</sup>を用いて定量することにした。

\*\* 日本食品衛生学会第 94 回学術講演会講演要旨集、p42 (2007)。

今回、対象成分として、上述の実際に検出された成分に加えて、農薬の使用量<sup>28)</sup>、安定性および脂肪組織への蓄積性 ( $\log P_{ow}$  がおよそ 2 以上)<sup>18)</sup> を考慮した上で、NCI モード GC/MS および GC $\mu$ ECD で検出可能な 78 種成分 (Table 1) を選択した。

## 2. 抽出

固体試料には、通知法と同様に脂肪組織を溶解しながら農薬成分を効率良く分配抽出するアセトン/ヘキサン抽出法を採用した。なお、アゾキシストロピンのような程度の極性 ( $\log P_{ow}$  でおよそ 2~3) を示す農薬成分の多くは、通知法での抽出率が 60~80% とやや低かった。そこで、抽出率を高めるために、実験方法に示したように水を減らしアセトンの割合を多くした。

液体試料には、脂質成分の抽出が少ないアセトニトリルを用いても農薬成分を効率良く分配抽出することが可能と考えられた。そこで、実験方法に示したように 125 mL 容の円筒形分液漏斗中に直接吸引通する簡便なアセトニトリル抽出法<sup>4)</sup>を採用した。なお、アセトニトリルが少ないと *pp'*-DDE のような極性の低い農薬成分の抽出率が 60~80% とやや低かった。そこで、試料量を 10 g に減ら

し、アセトニトリルの割合を多くした。また、本抽出法では極性の高い夾雑物を減少させるために、アセトニトリル抽出液を濃縮後、酢酸エチルと無水硫酸ナトリウムを加えて脱水抽出する方法<sup>2)</sup>を追加した。

### 8. GPCによる精製

従来のGPCでは、内径20 mm、長さ40 cm程度の分離カラム、溶出液として20%程度のアセトンを含有するシクロヘキサンなどが用いられる<sup>12)~14)</sup>。しかし、通知法のように溶出の遅いアクリナトリンの保持時間から分取する条件では、試料注入時の粘度効果<sup>11)</sup>による溶出の遅れもあり、中〜長鎖脂肪酸類などの夾雑物を十分に除去できない。アセトンの割合を低くすることによって分配吸着作用が働き、分離能力は向上するが、溶出の遅いトリシラゾールまで分取する条件<sup>15)</sup>では処理時間が長くなり、溶出液も多量に使用する。

そこで、粘度効果などを低減させるために、試料注入後、直ちにカラムオープン内に装着した金属コイルを通流させて加温するポストヒート配管を追加した。そして、溶媒の変化により膨張度がほとんど変わらないとされるハードタイプゲルを夫てみした内径10 mm、長さ50 cmの分離カラム(25 cmカラムを2本連結)、および溶出液としてアセトン-シクロヘキサン(15:85)を用いることで、上述の夾雑物と農薬成分との分離を向上させるとともに、溶出液の使用量を従来のおよそ35%と大幅に削減した。なお、GPCの過負荷による分離能力の低下を防ぐために、残さのGPCへの負荷量を0.25 gまでとした。本GPCにおける代表的な夾雑物および農薬成分の溶出成分をTable 1に示した。

### 4. GPCの選別成分とSPEによる精製

分析上問題となるアスタキサンチンなどのカロチン類や脂肪酸類などの夾雑物は、本GPCにおいて14分(28 mL)までに溶出する(Table 1)。一方、14分以降に溶出する農薬成分の中には、フアライドやクロロクロニルなどグラファイトカーボンに保持されやすいものや、本報での対象成分ではないがトリクロロホンやホルクロルフェニロンなどPSAに保持されやすいものも少なくない<sup>12)</sup>。

そこで、農薬成分の損失が少なく、かつ上述の夾雑物を除去するために、Fig. 1に示したようにGPCにおいて夾雑物が重なって溶出する10.2~14分(20.4~28 mL)の農薬成分のみを選別して、グラファイトカーボンとPSAを積層した二層式SPEカラムにより精製する方法を考案した。なお、市販のグラファイトカーボンカートリッジカラムは保持が強く、人体に有害とされるトルエンを使用しない溶出条件では多くの農薬成分で損失が認められたことから<sup>12)~14)</sup>、保持の弱いものを微結晶セルロースで5倍に希釈して用いた。また、通知法に採用されているPSA(500 mg)カートリッジカラムは、セッケンと脂肪酸類の多い試料において、脂肪酸類の影響と考えられるGCにおける保持時間の遅れが認められたことから1,000 mgを用いた。処理時間は、本SPEカラムへ負荷したのち、GPCの

流速を1.6倍に上げることでトリシラゾールの溶出まで23分と短縮した。Table 1に本SPEカラムからの試料成分および農薬成分の溶出率を示した。

### 5. フロリジルSPEによる追加精製

NCIモードGC/MSを用いて測定した結果、上述の精製法によって得られた試料溶液は、保持時間の遅れ、クロマトグラム上の妨害もほとんどなく多成分分析に供することが可能であった。しかし、GC $\mu$ ECDは選択性の点で劣るため、試料によっては妨害ピークが出現し、定量が困難となる場合も見受けられた。

そこで、妨害ピークを大幅に減少させるために、フロリジルカートリッジカラムを用い、低〜中程度の感度を有する農薬成分を溶出しながら多くの妨害成分を保持する第1層分の溶出溶媒としてジエチルエーテル-ヘキサン(50:50)20 mL、次いでフロリジル固相に保持されているジメトールなどの農薬成分を溶出させる第2層分の溶出溶媒としてアセトン-ヘキサン(30:70)20 mLを用いる分選/精製法を追加した。Table 1にフロリジルカートリッジカラムからの農薬成分の溶出率を示した。

### 6. GCによる定性および定量

対象とした農薬成分に対してNCIモードGC/MSを採用した本分析法の感度、選択性は高く、多くの農薬成分において数ppbレベルでもほとんど妨害のないMSスペクトルが得られた。そこで、SIM/スキミング同時取得モードを採用した。また、GC $\mu$ ECDには、1回の注入による測定で2種類のクロマトグラムが得られ、より確実な定性および定量を可能とするシングルインジェクションデュアルカラム方式<sup>2)</sup>を採用した。

著者が用いたGC/MS装置は、MS部に導入される試薬ガスにより真空度が低下した。このためGC注入部でのマトリックス効果を低減するために有効な高圧注入<sup>16)~17)</sup>には限界があった。これに対して、GC $\mu$ ECDでは300 kPaの高圧注入を採用した。これによりシングルインジェクションデュアルカラム方式と相まって、カラム流量が15 mL/minと非常に多くなり、高度に不活性化処理されたインサートなどの採用と、それを汚さない試料調製法との相乗効果もあって、ピーク強度の上昇、変動を大幅に抑えることができた<sup>17)</sup>。なお、特に妨害ピークが見当たらない場合には、極性の高い成分の保持が強く、対象成分を良好に分離したStx-CL.Pesticides2カラムにより得られた $\mu$ ECDクロマトグラムにより定量した。Table 1に農薬成分の保持時間、SIM測定におけるイオンセットおよびモニタリング、標準溶液のクロマトグラムからS/N比が3を示す農薬量(異性体の場合、合計量)を求め、これを試料中の濃度に換算した検出限界値を示した。

実際の分析例として、既報実証調査<sup>18)</sup>においてエンドスルフェンスルフェートが4.3 ng/g検出されたサケのMSクロマトグラム(EIおよびNCIモード)とMSスペクトル(NCIモード)をFig. 2に、 $\mu$ ECDクロマトグラムをFig. 3に示した。このように、種々の畜産産物を対象とし

Table 2. Recoveries of spiked pesticides from animal and fishery products

Compound	Spiking level ( $\mu\text{g/g}$ )	Group	Recovery* (%)									
			Beef		Salmon		Shijōni clam.		Milk		Egg	
			Av.	RSD† (%)	Av.	RSD (%)	Av.	RSD (%)	Av.	RSD (%)	Av.	RSD (%)
$\alpha$ -HCH	0.005	1	95.9	0.5	95.7	1.1	89.7	2.0	83.3	0.8	82.8	1.9
Diazinon	0.05	2	90.3	3.0	95.2	3.8	89.8	1.4	87.8	4.4	83.2	2.8
$\gamma$ -HCH	0.005	1	98.7	1.0	96.9	1.7	93.6	1.2	87.0	1.1	87.1	1.5
$\beta$ -HCH	0.005	1	93.8	3.4	91.2	1.7	94.6	1.1	87.8	3.4	86.0	2.0
Dimethoate	0.025	2	31.0	3.8	29.7	7.4	35.1	13.3	85.9	3.6	86.2	0.3
Cyanophos	0.005	2	90.0	3.9	93.5	3.7	85.5	3.3	89.2	0.7	82.9	2.7
$\delta$ -HCH	0.005	1	98.3	1.2	93.4	3.1	91.8	1.5	86.7	1.7	85.1	1.2
Chlorothalnil	0.005	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	68.0	7.2	0.0	0.0
Chlorpyrifos-methyl	0.01	1	97.0	0.4	89.4	1.8	88.1	1.8	91.3	2.9	85.6	3.5
Vinclorim	0.01	2	92.3	0.9	94.5	1.1	86.1	2.5	98.5	1.8	91.2	2.0
Tolclofos-methyl	0.01	2	95.6	4.1	92.1	6.1	87.4	4.4	93.5	0.9	87.4	0.6
Chlorpyrifos	0.01	1	95.7	1.0	89.7	0.8	87.8	1.8	89.0	1.5	86.0	3.1
Fenitrothion	0.01	1	89.7	1.3	87.5	1.1	83.3	2.2	89.1	0.3	85.4	4.4
Malathion	0.025	2	84.5	8.8	84.3	1.8	83.1	2.1	85.8	3.4	83.3	1.9
Triadimefon	0.01	2	84.2	3.0	89.7	4.3	88.1	1.9	102.6	1.1	82.5	2.0
Phthalide	0.005	1	87.7	6.9	79.4	1.1	78.7	2.0	94.5	2.2	90.9	2.2
Bromophos ethyl	0.01	1, 2	97.0	0.3	93.3	2.0	90.1	1.1	90.5	2.3	92.3	3.3
Phenthoate	0.025	2	90.7	7.1	86.4	0.8	84.9	0.9	81.8	2.2	85.8	2.8
Trithiazole	0.025	1	101.3	2.6	91.9	2.4	98.9	4.3	96.9	8.9	93.1	8.8
$\alpha$ -Endosulfan	0.005	2	86.0	1.9	91.5	0.7	86.2	5.9	87.5	5.8	83.7	1.7
Procymidone	0.025	2	88.3	2.7	90.6	1.7	93.3	1.2	98.9	1.6	89.7	2.8
Captan	0.01	1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	47.9	5.6	0.0	0.0
$\beta$ -DDE	0.005	1	97.6	0.7	95.5	2.4	92.4	1.2	86.1	1.9	84.6	1.7
Prothiofos	0.01	1	97.0	0.8	91.4	0.8	88.6	1.2	82.5	0.9	89.3	5.6
Hexaconazole	0.01	2	78.0	0.9	83.4	2.3	90.4	1.4	99.2	5.4	90.6	2.7
Dieldrin	0.005	1	99.3	2.5	92.2	1.3	90.3	1.4	88.1	3.6	87.0	1.0
Buprofezin	0.05	1	93.9	2.4	88.4	2.3	85.6	3.7	82.1	1.6	86.0	1.3
Ftholaniol	0.05	1	93.9	1.8	92.8	3.2	88.4	2.5	93.7	0.7	87.9	2.6
Oxadiazole	0.01	2	90.8	1.2	91.5	2.8	90.8	2.6	98.0	1.9	85.4	1.1
Kresoxim-methyl	0.01	2	90.7	1.7	93.4	1.5	88.5	4.1	98.2	1.0	82.1	2.3
Endrin	0.01	1	100.1	2.5	91.6	1.0	90.2	1.5	97.6	1.6	92.5	1.8
Isoprothiolane	0.025	2	82.9	3.0	87.6	1.4	86.7	4.2	93.0	1.2	84.8	2.2
Isoxathion	0.025	1	94.4	1.7	87.4	1.3	86.3	2.7	91.6	3.6	88.3	4.8
Myclobutanil	0.05	2	76.8	2.3	88.7	2.0	79.5	2.3	88.8	5.0	90.0	3.2
$\beta$ -DDD	0.005	1	94.7	1.1	89.0	2.9	93.7	1.6	89.0	1.3	86.0	3.4
$\beta$ -Endosulfan	0.005	2	88.0	3.3	92.7	3.8	86.3	5.8	97.1	1.4	86.5	4.7
Chlorfenapyr	0.025	1	97.5	2.3	95.3	1.0	95.3	0.6	92.9	1.8	94.6	1.5
Ethion	0.025	2	89.5	2.5	89.5	1.1	81.5	1.9	81.1	4.4	86.7	2.7
$\beta$ -DUT	0.005	1	95.3	1.7	88.5	1.5	88.5	1.4	90.2	1.9	85.4	2.0
Endosulfan sulfate	0.005	2	91.6	3.8	100.3	4.4	91.0	0.7	98.9	4.9	90.5	2.2
Bifenthrin	0.025	1	94.1	0.9	86.0	2.0	94.4	2.7	91.6	2.7	89.1	1.8
Bromopropylate	0.025	1	94.2	1.4	84.6	1.1	95.7	3.0	93.1	3.9	89.0	1.8
Dicofol	0.025	1	101.5	2.5	90.2	0.6	107.9	1.6	99.5	2.5	96.0	4.3
Iprodion	0.05	2	86.4	6.1	83.4	3.8	99.7	2.5	104.8	3.1	97.5	8.3
Fenpropathrin	0.05	1	96.3	1.6	88.6	2.3	100.6	1.8	93.0	2.4	93.2	1.1
Tetracifon	0.01	1	97.2	0.9	87.8	6.8	98.8	1.3	102.7	3.2	89.1	2.0
Cyhalothrin	0.025	2	91.1	1.5	95.7	3.5	95.3	3.7	98.9	2.0	93.0	1.9
Azinathion	0.025	1	52.3	4.0	51.1	4.0	52.7	2.6	54.8	2.5	53.1	3.7
Fenarimol	0.01	2	81.5	3.0	90.0	7.5	98.9	2.3	105.3	2.9	93.0	7.0
Permethrin	0.05	1	95.5	0.8	85.7	1.4	96.6	0.7	100.6	2.6	87.7	7.6
Acetamiprid	0.05	2	10.6	7.4	12.6	19.2	11.9	17.2	60.8	9.5	63.6	5.6
Pyridaben	0.05	1	94.3	1.0	83.9	1.3	98.1	3.4	98.3	0.5	88.9	2.5
Cyfluthrin	0.05	2	84.2	3.6	94.6	2.7	97.2	8.3	99.6	2.7	92.3	4.3
Cypermethrin	0.05	1	92.5	2.9	85.1	1.6	90.7	3.7	84.4	1.0	89.0	1.7
Phocytininate	0.025	2	81.5	4.4	92.1	0.7	103.9	5.0	91.5	3.4	89.0	3.2
Fenvalerate	0.025	1	92.5	1.1	82.3	1.8	90.3	4.6	81.6	2.4	86.1	3.5
Fluvalinate	0.025	2	82.6	3.2	82.3	1.5	96.6	4.1	102.3	1.4	85.5	1.5
Difenoconazole	0.05	2	94.8	3.0	94.8	5.3	87.2	9.1	92.9	9.7	91.9	1.4
Tralocmethrin	0.025	1	105.7	3.3	95.7	7.9	99.7	1.9	102.5	5.0	101.5	5.8
Azoxystrobin	0.05	1	101.7	4.5	99.0	3.0	96.8	5.8	103.4	5.1	102.9	4.5

\* Average of 5 experiments.

† RSD = relative standard deviation.



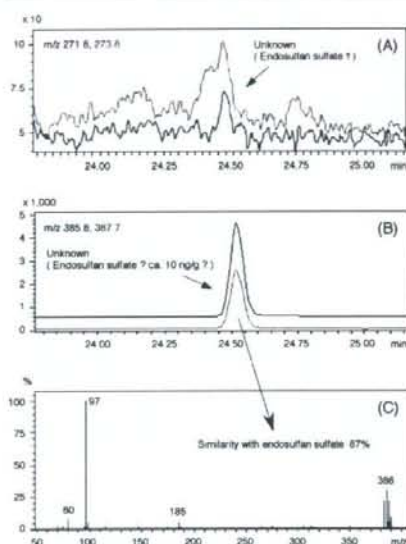


Fig. 2. MS chromatograms and MS spectrum of endosulfan sulfate found in a salmon extract: (A) EI SIM mode GC/MS; (B, C) NCI SIM/Scan mode GC/MS

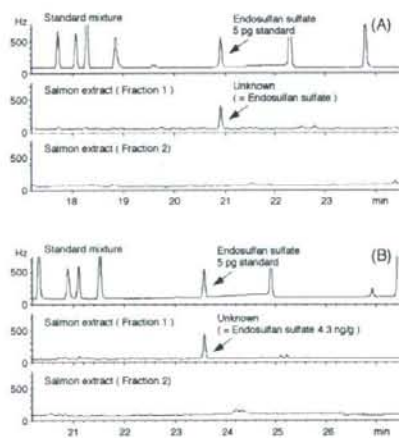


Fig. 3.  $\mu$ ECD chromatograms of pesticide standard mixture and a salmon extract: (A) Six-CLPesticides column ( $\mu$ ECD1); (B) Stx-CLPesticides 2 column ( $\mu$ ECD2)

た残留実態調査において妨害となるようなピークは少なく、また、GC注入部の汚染によるピーク強度の減衰なども低いレベルであった。

#### 7. 添加回収試験

代表的な畜水産物として牛肉、サケ、シジキ、牛乳および鶏卵に混合標準溶液 1 mL (試料中濃度 0.005~0.05  $\mu$ g/g) を添加後、1時間放置したものについて、GC- $\mu$ ECDにより測定し、回収率を求めた。その結果、Table 2に示したように、クロロタコニル、キャプタン、ジメトエート、アセタミプリド、およびGPCでの溶出が速いアクリナトリンを除く農薬成分で、76.8~107.9% (中央値 90.7%) の回収率、0.3~9.7% (中央値 2.2%) の相対標準偏差が得られ、本分析法の良好な定量性が確認された。クロロタコニルとキャプタンは試料成分の共存下での分解<sup>14,15)</sup>、ジメトエートとアセタミプリドは  $\log P_{ow}$  が 0.7~0.8 (25°C)<sup>16)</sup> と極性が高く、アセトン/ヘキサン抽出およびフロリジル SPE での抽出率が低いと考えられた。

#### まとめ

NCIモードGC/MSおよびデュアルカラムGC- $\mu$ ECDによる畜水産物中残留農薬の検出性を有し、高感度かつ定性性に優れた多成分分析法を構築した。

1. 比較的残留性の高い、電子親和性を有する農薬成分を選択した上で、試料からアセトン/ヘキサンまたはアセトニトリルにより簡単に効率良く抽出する方法を考案した。
2. 内径 10 mm、長さ 50 cm の分離カラムなどを用いることでGPCの分離能力を向上させ、溶出液の使用量を大幅に削減することができた。
3. GPCの選別分画とグラファイトカーボン/PSA 二相式カラム SPE を組み合わせることで精製することにより、多くの農薬成分で損失が少なく、かつ夾雑物を効率よく除去することができた。
4. フロリジルカートリッジカラム SPE により精製し、2画分とするすることで、GC- $\mu$ ECD クロマトグラム上に出現する妨害ピークを大幅に減少させることができた。
5. NCI-SIM/スキャン同時取込モードGC/MSにより確実に定性し、デュアルカラムGC- $\mu$ ECDにより精度よく定量するシステムが構築できた。

本論文の一部は、日本食品衛生学会第 94 回学術講演会 (2007 年、静岡) において発表した。

#### 謝辞

本研究は、平成 18、19 年度厚生労働科学研究費補助金 (食の安心・安全確保推進事業) により実施したものである。(財)残留農薬研究所の加藤保博氏、国立医薬品食品衛生研究所の根本了氏始め関係各位に感謝いたします。